

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-361577

(43)Date of publication of application : **24.12.2004**

(51)Int.Cl. G03F 7/039
G03F 7/004
H01L 21/027

(21)Application number : **2003-158303** (71)Applicant : **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(22)Date of filing : 03.06.2003 (72)Inventor : KODAMA KUNIIHIKO
SATO KENICHIRO

(54) PHOTOSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive composition which has less PEB temperature dependency, for good property, in the exposure wavelength of equal to or less than 250nm, especially with ArF excimer laser light (193nm) and F2 excimer laser light (157nm).

SOLUTION: The photosensitive composition contains a compound (A) which contains carboxyl group and generates acid under irradiation of active light ray or radiation, and a resin (B) which is decomposed under the action of acid containing at least one kind of acetal group of acid decomposition and tertiary ester group to increase solubility in an alkali developing liquid.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

(A) A photosensitive composition containing resin in which it decomposes by operation of acid which has at least one sort of a compound which generates acid by the exposure of active light or radiation, an acetal group of (B) acidolysis nature, and the 3rd class ester group which have a carboxyl group, and solubility in inside of an alkali developing solution increases.

[Claim 2]

The photosensitive composition according to claim 1, wherein a compound (A) is a sulfonium salt compound.

[Claim 3]

The photosensitive composition according to claim 1 or 2, wherein resin (B) is resin which has the cycloparaffin structure of a monocycle or many rings.

[Claim 4]

The photosensitive composition according to any one of claims 1 to 3, wherein resin (B) is resin which has a fluorine atom in a main chain or a side chain.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to manufacture of the circuit boards, such as semiconductor manufacturing processes, such as IC, a liquid crystal, and a thermal head, and the photosensitive composition further used for other photofabrication processes etc.

[0002]

[Description of the Prior Art]

The above-mentioned photosensitive composition is used as a pattern formation material which changes the solubility over the developing solution of the irradiation part of active light or radiation, and a non-irradiation part, and makes a pattern form on a substrate.

In such a photosensitive composition, various acid generators which generate acid by the exposure of active light or radiation are proposed.

[0003]

The chemical amplification resist composition using the resin in which the patent documents 1 (WO02/1296) have a protective group, and the sulfonium salt which has a water-soluble substituent is indicated.

[0004]

However, there are many still insufficient points and various improvements are desired. For example, it turns out that dispersion in the temperature in heating (PEB) by the hot plate after exposure, etc. affects the pattern obtained when using a wafer with a large caliber, and with a good profile. To improve such PEB temperature dependence is desired.

[0005]

[Patent documents 1]

The International Patent Publication 02/No. 1296 pamphlet

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

Therefore, the purpose of this invention has PEB temperature dependence in providing a small good photosensitive composition in the exposure wavelength of 250 nm or less especially ArF excimer laser light (193 nm), and F₂ excimer laser beam (157 nm).

[0007]

[Means for Solving the Problem]

This invention is the following composition and, thereby, the purpose of describing this invention above is attained.

[0008]

(1) Photosensitive composition containing resin in which it decomposes by operation of acid which has at least one sort of a compound which generates acid by the exposure of active light or radiation, an acetal group of (B) acidolysis nature, and the 3rd class ester group which have the (A) carboxyl group, and solubility in inside of an alkali developing solution increases.

[0009]

(2) A photosensitive composition given in the above (1), wherein a compound (A) is a sulfonium salt compound.

(3) A photosensitive composition the above (1), wherein resin (B) is resin which has the cycloparaffin structure of a monocycle or many rings, or given in (2).

(4) A photosensitive composition given in either of above-mentioned (1) – (3) to which resin (B) is characterized by being resin which has a fluorine atom in a main chain or a

side chain.

[0010]

Hereafter, a mode of desirable operation of this invention is mentioned further.

[0011]

(5) A positive type photosensitive composition given in the above (4) whose resin in which it decomposes by operation of (B) acid, and solubility in inside of an alkali developing solution increases is characterized by having hexafluoroisopropanol structure.

[0012]

(6) A positive type photosensitive composition the above (1) whose resin in which it decomposes by operation of (B) acid, and solubility in inside of an alkali developing solution increases is characterized by having a hydroxystyrene structural unit, or given in (2).

[0013]

(7) A positive type photosensitive composition given in the above (3) whose resin in which it decomposes by operation of (B) acid, and solubility in inside of an alkali developing solution increases is characterized by having further a repeating unit which has lactone structure.

[0014]

(8) A positive type photosensitive composition the above (1), wherein resin in which it decomposes by operation of (B) acid, and solubility in inside of an alkali developing solution increases is resin containing a silicon atom, or given in (2).

(9) A positive type photosensitive composition given in either of above-mentioned (1) – (8) containing the with a molecular weight of 3000 or less lysis inhibition compound in which it decomposes by operation of (C) acid, and solubility in inside of an alkali developing solution furthermore increases.

[0015]

(10) A photosensitive composition given in either of (1) – (9) furthermore characterized by containing the (F) basic compound, (G) fluoride, and/or a silicon system surface-active agent.

[0016]

The (F) basic compound (11) Imidazole structure, diazabicyclo structure, Onium hydroxide structure, onium carboxylate structure, trialkylamine structure, A photosensitive composition given in (10) being an aniline derivative which has an alkylamine derivative or a hydroxyl group, and/or an ether bond which have a compound, a hydroxyl group, and/or an ether bond which have the structure chosen

from aniline structure and pyridine structure.

[0017]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, this invention is explained in detail.

In the notation of the basis (atom group) in this specification, the notation which is not describing substitution and no replacing includes what has a substituent with what does not have a substituent. For example, an "alkyl group" includes not only the alkyl group (non-substituted alkyl group) that does not have a substituent but the alkyl group (substituted alkyl group) which has a substituent.

[0018]

as the photosensitive composition of this invention — a positive type photosensitive composition — a positive resist composition is mentioned preferably.

An operation of the compound (A) and acid which generate acid by the exposure of active light or radiation decomposes a positive resist composition, The resin (B) in which the solubility in the inside of an alkali developing solution increases is contained, and the with a molecular weight of 3000 or less lysis inhibition compound (C) in which it decomposes by operation of acid further if needed, and the solubility in the inside of an alkali developing solution increases is contained.

Hereafter, this invention is explained in detail.

[0019]

[1](A) The compound which generates acid by the exposure of the active light or the radiation which has a carboxyl group

The compound (A) which generates acid by the exposure of the active light or the radiation which has a carboxyl group used in this invention, The infrared light, the visible light, ultraviolet radiation, far ultraviolet light (on far ultraviolet light with a wavelength of 220 nm or less and a concrete target, more preferably 250 nm or less.) which are used for the exposure for pattern formation It is a compound which generates acid with active light or radiation, such as a KrF excimer laser (248 nm), an ArF excimer laser (193 nm), F₂ excimer laser (157 nm), EUV (13 nm), X-rays, and an electron beam.

[0020]

As a compound (A) used in this invention, For example, the sulfonium salt compound, the iodonium salt compound, the bis(sulfonyl)diazomethane compound, the imide sulfonate compound, oxime sulfonate compound, and nitrobenzyl sulfonate compound which have at least one carboxyl group are raised. It is sulfonium salt especially preferably.

When a compound (A) consists of an anion section and a cation part, it is preferred that a cation part has a carboxyl group.

As for the number of the carboxyl groups per monad which a compound (A) has, 1–3 are preferred, and 1 or 2 is more preferred.

[0021]

A compound (A) can be used combining an one-sort independent or two sorts or more.

[0022]

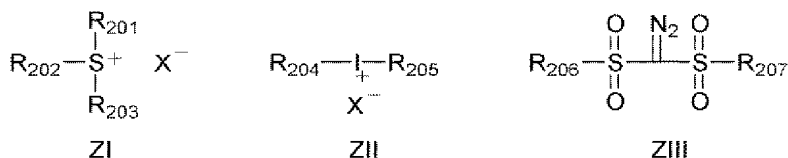
the content in the constituent of this invention of a compound (A) has preferred 0.1 – 20 mass % on the basis of the solid content of a constituent — more — desirable — 0.5 – 15 mass % — it is 1.0 – 10 mass % still more preferably.

[0023]

The compound which has a basis which contains a carboxyl group as a compound (A) in the arbitrary replacement positions of the compound expressed with following general formula (ZI) – (ZVI) is preferred. It is a compound more preferably expressed with following general formula (I), and is a compound which has a basis which contains a carboxyl group in the still more desirable arbitrary replacement positions of following compound (Z1–1) – (Z1–3).

[0024]

[Formula 1]



[0025]

In the above-mentioned general formula (ZI), R_{201} , R_{202} , and R_{203} express an organic group independently respectively.

X^- can express a non-nucleophilicity anion and can mention a sulfonate anion, a carboxylic acid anion, a sulfonylimide anion, a bis(alkyl sulfonyl)imide anion, a tris(alkyl sulfonyl) methyl anion, etc.

Capability to cause a nucleophilic reaction is a remarkable low anion, and a non-nucleophilicity anion is an anion which can control decomposition with the passage of time by an intramolecular nucleophilic reaction. Thereby, the temporal stability of resist improves.

As a sulfonate anion, an alkyl-sulfonic-acid anion, an aryl sulfone acid anion, a camphor sulfonate anion, etc. are mentioned, for example.

As a carboxylic acid anion, an alkyl carboxylic acid anion, an aryl carboxylic acid anion, an aralkyl carboxylic acid anion, etc. are mentioned, for example.

[0026]

As an alkyl group in an alkyl-sulfonic-acid anion, Preferably An alkyl group of the carbon numbers 1-30, for example, a methyl group, an ethyl group, A propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, A pentyl group, a neopentyl group, a hexyl group, a heptyl group, an octyl group, A nonyl group, a decyl group, an undecyl group, dodecyl, a tridecyl group, a tetradecyl group, A pentadecyl group, a hexadecyl group, a heptadecyl group, an octadecyl group, a nonadecyl group, an eicosyl group, a cyclopropyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, an adamantyl group, a norbornyl group, a tattered nil group, etc. can be mentioned.

As an aryl group in an aryl sulfone acid anion, an aryl group of the carbon numbers 6-14, for example, a phenyl group, a tolyl group, a naphthyl group, etc. can be mentioned preferably.

[0027]

An alkyl group and an aryl group in the above-mentioned alkyl-sulfonic-acid anion and an aryl sulfone acid anion may have a substituent. as a substituent -- a nitro group and a halogen atom (a fluorine atom and a chlorine atom.) A bromine atom, iodine atom, a carboxyl group, a hydroxyl group, an amino group, a cyano group, An alkoxy group (preferably carbon numbers 1-5), an aryl group (preferably carbon numbers 6-14), an alkoxycarbonyl group (preferably carbon numbers 2-7), an acyl group (preferably carbon numbers 2-12), alkoxy carbonyloxy group (preferably carbon numbers 2-7), etc. can be mentioned. About an aryl part and a ring structure which an aryl group and a substituent have, an alkyl group (preferably carbon numbers 1-12) can be further mentioned as a substituent.

[0028]

The thing same as an alkyl group in an alkyl carboxylic acid anion as an alkyl group in an alkyl-sulfonic-acid anion can be mentioned.

The thing same as an aryl group in an aryl carboxylic acid anion as an aryl group in an aryl sulfone acid anion can be mentioned.

As an aralkyl group in an aralkyl carboxylic acid anion, an aralkyl group of the carbon numbers 6-12, for example, benzyl, a phenethyl group, a naphthyl methyl group, a naphthyl ethyl group, a naphthyl methyl group, etc. can be mentioned preferably.

[0029]

An alkyl group in the above-mentioned alkyl carboxylic acid anion, an aryl carboxylic acid anion, and an aralkyl carboxylic acid anion, An aryl group and an aralkyl group may have a substituent, and can mention same halogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an alkylthio group, etc. also in an aryl sulfone acid anion as a substituent, for example.

[0030]

As a sulfonylimide anion, a saccharin anion can be mentioned, for example.

[0031]

An alkyl group in a bis(alkyl sulfonyl)imide anion and a tris (alkyl sulfonyl) methyl anion, An alkyl group of the carbon numbers 1–5 is preferred, for example, can mention a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, a pentyl group, a neopentyl group, etc. These alkyl groups have a preferred alkyl group which may have a substituent, could mention an alkyl group, an alkoxy group, an alkylthio group, etc. which were replaced with a halogen atom and a halogen atom as a substituent, and was replaced with a fluorine atom.

[0032]

As other non-nucleophilicity anions, fluorination phosphorus, fluorination boron, fluorination antimony, etc. can be mentioned, for example.

[0033]

An alkane-sulfonic-acid anion by which an alpha position of sulfonic acid was replaced with a fluorine atom as a non-nucleophilicity anion of X^- , An aryl sulfone acid anion replaced by a basis which has a fluorine atom or a fluorine atom, a bis(alkyl sulfonyl)imide anion by which an alkyl group was replaced with a fluorine atom, and a tris (alkyl sulfonyl) methide anion by which an alkyl group was replaced with a fluorine atom are preferred. As a non-nucleophilicity anion, preferably especially A perphloro alkane-sulfonic-acid anion of the carbon numbers 4–8, a benzenesulfonic acid anion which has a fluorine atom — they are a nonafluorobutanesulfonic acid anion, a perphloro octanesulfonic acid anion, a pentafluorobenzene sulfonate anion, and a 3,5-bis(trifluoromethyl)benzenesulfonic acid anion most preferably.

[0034]

a carbon number of an organic group as R_{201} , R_{202} , and R_{203} — general — 1–30 — it is 1–20 preferably.

Two of $R_{201} - R_{203}$ may join together, a ring structure may be formed, and an oxygen atom, a sulfur atom, an ester bond, an amide bond, and a carbonyl group may be included in endocyclic.

As a basis which two of $R_{201} - R_{203}$ combine and form, an alkylene group (for example, a butylene group, a pentylene group) can be mentioned.

As an example of an organic group as R_{201} , R_{202} , and R_{203} , a corresponding basis in a compound (Z1-1) mentioned later, (Z1-2), and (Z1-3) can be mentioned.

[0035]

It may be a compound which carries out two or more owners of the structure expressed with a general formula (ZI). For example, it may be a compound which has the structure of R_{201} of a compound expressed with a general formula (ZI) - R_{201} of another compound of R_{203} for which one is expressed with a general formula (ZI) at least - R_{203} combined with one at least.

[0036]

$R_{204} - R_{207}$ express an aryl group or an alkyl group independently respectively into a general formula (ZII) (ZIII).

An aryl group of $R_{204} - R_{207}$ may have a substituent, and a phenyl group and a naphthyl group are desirable still more preferred, and it is a phenyl group.

Alkyl groups as $R_{204} - R_{207}$ may be a straight chain, branching, and annular any, and may have a substituent. As a desirable alkyl group, a straight chain of the carbon numbers 1-10 or a branched alkyl group (for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a pentyl group), and an annular alkyl group (a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, a norbornyl group) of the carbon numbers 3-10 can be mentioned.

As a substituent which $R_{204} - R_{207}$ may have, an aryl group (for example, carbon numbers 6-15), an alkoxy group (for example, carbon numbers 1-15), a halogen atom, a hydroxyl group, a phenylthio group, etc. can be mentioned, for example. About an aryl group, an alkyl group (for example, carbon numbers 1-15) can be further mentioned as a substituent.

X^- in a general formula (ZII) can express a non-nucleophilicity anion, and can mention the same thing as a non-nucleophilicity anion of X^- in a general formula (ZI).

[0037]

[Formula 2]

[0038]

Ar_3 and Ar_4 express an aryl group independently respectively among general formula (ZIV) - (ZVI).

R_{206} expresses an alkyl group or an aryl group.

R_{207} and R_{208} express an alkyl group, an aryl group, a cyano group, or a halo alkyl group independently respectively.

A expresses an alkylene group, an alkenylene group, or an allylene group.

An aryl group as Ar_3 , Ar_4 , R_{206} , R_{207} , and R_{208} may have a substituent, and the same thing as an aryl group as $R_{204} - R_{207}$ is mentioned.

An alkyl group as R_{206} , R_{207} , and R_{208} may have a substituent, and the same thing as an alkyl group as $R_{204} - R_{207}$ is mentioned.

The halo alkyl group as R_{207} and R_{208} can mention what a halogen atom replaced by the above-mentioned alkyl group.

An alkylene group as A may have a substituent and a thing of 1–8 carbon numbers of a methylene group, ethylene, a propylene group, a butylene group, a hexylene group, an octylene group, a cyclopentylene group, a cyclohexylene group, etc. is mentioned preferably.

An alkenylene group may have a substituent and a thing of 2–6 carbon numbers of an ethenylene group, a propenylene group, a butenylene group, etc. is mentioned preferably.

An allylene group may have a substituent and a thing of 6–15 carbon numbers of a phenylene group, a tolylene group, a naphthylene group, etc. is mentioned preferably.

The thing same as a substituent as a substituent which $R_{204} - R_{207}$ may have is mentioned.

[0039]

It is a compound more preferably expressed with a following general formula as a compound (A).

[0040]

[Formula 3]

[0041]

R_1 , R_2 , and R_3 express an alkyl group, an aryl group, or an aralkyl group independently respectively. Two of R_1 , R_2 , and R_3 may join together and carry out ring formation.

A_1 , A_2 , and A_3 express a single bond or a divalent connecting group.

l , m , and n express the integer of 0–3 independently respectively. However, $l+m+n$ is one or more.

X^- expresses an anion.

[0042]

In general formula (I), $-R_1-(A_1-COOH)_l$ means that $l-(A_1-COOH)$ bases have replaced by the basis of the monovalence as R_1 .

[0043]

R_1 , R_2 , and R_3 — each — independent — desirable — an aryl group, an oxo alkyl group, or an aryl carbonylmethyl group — it is a phenyl group still more preferably.

As a desirable substituent which an alkyl group, an aryl group, or an aralkyl group as R_1 , R_2 , and R_3 may have, A hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an alkoxycarbonyl group, a nitro group, a cyano group, an acyl group, an acyloxy group, or a halogen atom can be mentioned.

A_1 , A_2 , and A_3 , Preferably, they are an allylene group, an alkylene group which may have a hetero atom in a chain, or the basis with which these plurality was connected by single bond, ester bond, ether bond, sulfide bond, sulfoxide bond, an amide bond, and urea combination.

[0044]

An alkyl group as R_1 , R_2 , and R_3 may have a substituent, and may be a straight chain, branching, and annular any, and may have an oxo group in an alkylene chain. for example, an alkyl group of the carbon numbers 1–20 — preferably, A straight chain of the carbon numbers 1–12 and a branched alkyl group (for example, a methyl group, an ethyl group, a straight chain or a branching propyl group, a straight chain or a branching butyl group, a straight chain, or a branching pentyl group), and an annular alkyl group (for example, a cyclopentyl group, a cyclohexyl group) of the carbon numbers 3–8 can be mentioned.

It may have a substituent and an aryl group of the carbon numbers 6–14 is preferred, for example, the aryl group can mention a phenyl group, a naphthyl group, an anthryl group, etc., and a phenyl group and a naphthyl group are more preferred.

As an aralkyl group, an aralkyl group of the carbon numbers 6–12, for example, benzyl, a phenethyl group, a naphthyl methyl group, a naphthyl ethyl group, a naphthyl methyl group, etc. can be mentioned preferably.

[0045]

As a desirable substituent which each basis as R_1 , R_2 , and R_3 may have, A hydroxyl group, an alkyl group (preferably carbon numbers 1–20), an alkoxy group (preferably carbon numbers 1–20), An alkoxycarbonyl group (preferably carbon numbers 2–20), a nitro group, a cyano group, an acyl group (preferably carbon numbers 2–12), an acyloxy group (preferably carbon numbers 2–12), or a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom) can be mentioned.

[0046]

A_1 , A_2 , and A_3 , Preferably, they are an allylene group, an alkylene group which may have a hetero atom in a chain, or the basis with which these plurality was connected

by single bond, ester bond, ether bond, sulfide bond, sulfoxide bond, an amide bond, and urea combination.

A thing of 1–8 carbon numbers of a methylene group which may have a substituent preferably as an alkylene group, ethylene, a propylene group, a butylene group, a hexylene group, an octylene group, a cyclopentylene group, a cyclohexylene group, etc. is mentioned.

A thing of 6–15 carbon numbers of a phenylene group, a tolylene group, a naphthylene group, etc. which may have a substituent preferably as an allylene group is mentioned. Carbon numbers of a connecting group as A_1 , A_2 , and A_3 are 1–10 preferably.

[0047]

The sum totals of $l+m+n$ are 1–3, and 1 or 2 is preferred.

[0048]

The anion as X^- can mention the above-mentioned general formula (ZI) and a non-nucleophilicity anion as X^- in (ZII), for example.

[0049]

A desirable combination of R_1 in general formula (I), R_2 , and R_3 is listed to below.

- a) All of $R_1 - R_3$ are aryl groups.
- b) One of $R_1 - R_3$ or two are an aryl group, and others are alkyl groups.
- c) R_1 is a 2-aryl 2-oxo alkyl group, and R_2 and R_3 are an alkyl group or an aryl group.
- d) R_1 is a 2-(straight chain, branching, annular, or polycyclic annular) alkyl 2-oxo alkyl group, and R_2 and R_3 are an alkyl group or an aryl group.
- e) R_1 is 2-oxo (monocycle or polycyclic) annular alkyl group, and R_2 and R_3 are an alkyl group or an aryl group.

In a–e, two of $R_1 - R_3$ may join together, and a ring may be formed.

[0050]

As a desirable compound (A), the following compound (Z1–1), (Z1–2), and (Z1–3) can mention especially a compound which has a carboxyl group to arbitrary replacement positions preferably.

[0051]

A compound (Z1–1) is an aryl SURUHONIMU compound whose at least one of R_{201} of the above-mentioned general formula (ZI) – the R_{203} is an aryl group, i.e., a compound which uses aryl sulfonium as a cation.

An aryl group may be sufficient as all the $R_{201} - R_{203}$, a part of $R_{201} - R_{203}$ may be aryl groups, and an alkyl group of an aryl sulfonium compound may be sufficient as the remainder.

As an aryl sulfonium compound, a triarylsulfonium compound, a diaryl alkyl sulfonium

compound, and an aryl dialkyl sulfonium compound can be mentioned, for example. As an aryl group of an aryl sulfonium compound, a phenyl group and a naphthyl group are phenyl groups desirable still more preferably. When [two or more] an aryl SURUHONIMU compound has two or more aryl groups, an existing aryl group may be the same or may differ.

An alkyl group which an aryl sulfonium compound has if needed, A straight chain of the carbon numbers 1–15, branching, or an annular alkyl group is preferred, for example, can mention a methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl group, a sec-butyl group, t-butyl group, a cyclopropyl group, a cyclobutyl group, a cyclohexyl group, etc. An aryl group of $R_{201} - R_{203}$ and an alkyl group may have an alkyl group (for example, carbon numbers 1–15), an aryl group (from carbon number 6– to 14 [for example,]), an alkoxy group (for example, carbon numbers 1–15), a halogen atom, a hydroxyl group, and a phenylthio group as substituents. As a desirable substituent, it is a straight chain of a straight chain of the carbon numbers 1–12, branching or an annular alkyl group, and the carbon numbers 1–12, branching, or an annular alkoxy group, and they are an alkyl group of the carbon numbers 1–4, and an alkoxy group of the carbon numbers 1–4 most preferably. A substituent may be replaced by any one of three $R_{201} - R_{203}$, and may be replaced by all three. As for a substituent, when $R_{201} - R_{203}$ are aryl groups, having replaced at least by p- of an aryl group is preferred.

[0052]

A compound (Z1-2) is a compound in case R_{201} in a formula (ZI) – R_{203} express respectively an organic group which does not contain an aromatic ring independently. An aromatic ring also includes an aromatic ring containing a hetero atom here. an organic group which does not contain an aromatic ring as $R_{201} - R_{203}$ — general — the carbon numbers 1–30 — they are the carbon numbers 1–20 preferably. Respectively $R_{201} - R_{203}$ preferably independently An alkyl group, they are a 2-oxo alkyl group, an alkoxy carbonylmethyl group, an allyl group, and a vinyl group — further — desirable — a straight chain, branching, an annular 2-oxo alkyl group, and an alkoxy carbonylmethyl group — they are a straight chain and a branching 2-oxo alkyl group most preferably.

[0053]

An alkyl group as $R_{201} - R_{203}$, May be a straight chain, branching, and annular any and preferably, A straight chain of the carbon numbers 1–10 or a branched alkyl group (for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a pentyl group), and an annular alkyl group (a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, a norbornyl group) of the carbon numbers 3–10 can be mentioned.

2-oxo alkyl groups as $R_{201} - R_{203}$ may be a straight chain, branching, and annular any, and can mention preferably a basis which has $>C=O$ in the 2nd place of the above-mentioned alkyl group.

As an alkoxy group in an alkoxy carbonylmethyl group as $R_{201} - R_{203}$, an alkyl group (a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a pentyl group) of the carbon numbers 1-5 can be mentioned preferably.

$R_{201} - R_{203}$ may be further replaced by a halogen atom, an alkoxy group (for example, carbon numbers 1-5), a hydroxyl group, a cyano group, and nitro group.

Two of $R_{201} - R_{203}$ may join together, a ring structure may be formed, and an oxygen atom, a sulfur atom, an ester bond, an amide bond, and a carbonyl group may be included in endocyclic. As a basis which two of $R_{201} - R_{203}$ combine and form, an alkylene group (for example, a butylene group, a pentylene group) can be mentioned.

[0054]

A compound (Z1-3) is a compound expressed with the following general formulas (Z1-3).

[0055]

[Formula 4]

[0056]

Ar expresses an aryl group.

$R_{1c} - R_{5c}$ express a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, or a halogen atom independently respectively.

R_{6c} and R_{7c} express a hydrogen atom or an alkyl group.

Ar and R_{6c} may join together and ring formation may be carried out.

R_x and R_y express an alkyl group, a 2-oxo alkyl group, an alkoxy carbonylmethyl group, an allyl group, or a vinyl group independently respectively.

It may join together, respectively, any two or more, and R_x and R_y in $R_{1c} - R_{5c}$ may form a ring structure, and this ring structure may include an oxygen atom, a sulfur atom, an ester bond, and an amide bond.

Zc^- can express a non-nucleophilicity anion and can mention the same thing as a non-nucleophilicity anion of X^- in a general formula (ZI).

[0057]

Ar is a phenyl group or a naphthyl group preferably, and its basis expressed especially with a following general formula is preferred.

[0058]

[Formula 5]

[0059]

An alkyl group as $R_{1c} - R_{5c}$, May be a straight chain, branching, and annular any and For example, an alkyl group of 1–20 carbon numbers, desirable — a straight chain of 1–12 carbon numbers, and a branched alkyl group (for example, a methyl group.) An ethyl group, a straight chain or a branching propyl group, a straight chain or a branching butyl group, a straight chain or a branching pentyl group, and an annular alkyl group (for example, a cyclopentyl group, a cyclohexyl group) of 3–8 carbon numbers can be mentioned.

An alkoxy group as $R_{1c} - R_{5c}$, they may be a straight chain, branching, and annular any — for example, an alkoxy group of the carbon numbers 1–10 — preferably, a straight chain of the carbon numbers 1–5, and a branching alkoxy group (for example, a methoxy group and an ethoxy basis.) A straight chain or a branching propoxy group, a straight chain or a branching butoxy group, a straight chain or a branching pentoxy group, and an annular alkoxy group (for example, a cyclopenthyloxy group, a cyclohexyloxy group) of the carbon numbers 3–8 can be mentioned.

Either is a straight chain, branching, an annular alkyl group or a straight chain, branching, and an annular alkoxy group among $R_{1c} - R_{5c}$ preferably, and the sums of a carbon number of R_{1c} to R_{5c} are 2–15 still more preferably. Thereby, solvent solubility improves more and generating of particle is controlled at the time of preservation. A substituent expressed with the above-mentioned $R_{1c} - R_{5c}$ also as a substituent which a naphthyl group as Ar may have is preferred.

[0060]

The alkyl group as R_x and R_y can mention the same thing as an alkyl group as $R_{1c} - R_{5c}$. The 2-oxo alkyl group can mention a basis which has $>C=O$ to the 2nd place of an alkyl group as $R_{1c} - R_{5c}$.

About an alkoxy group in an alkoxy carbonylmethyl group, the same thing as an alkoxy group as $R_{1c} - R_{5c}$ can be mentioned.

A butylene group, a pentylene group, etc. can be mentioned as a basis which R_x and R_y combine and form.

[0061]

R_x and R_y are the alkyl groups of four or more carbon numbers preferably, and are

eight or more alkyl groups still more preferably six or more pieces more preferably.

[0062]

Although a desirable example of a compound (A) is shown below, this invention is not limited to these.

[0063]

[Formula 6]

[0064]

[Formula 7]

[0065]

(Concomitant use acid generator)

In this invention, the compound (photo-oxide generating agent) which decomposes by the exposure of other active light or radiation, and generates acid with a compound (A) may be used together.

the amount of the photo-oxide generating agent used which can be used together is a mole ratio (compound (A) photo-oxide generating agent besides /) — usually — 100 / 0 – 1/99 — desirable — 100 / 0 – 5/95 — it is 100 / 0 – 20/100 still more preferably. Other photo-oxide generating agents used together The photoinitiator of optical cationic polymerization, the photoinitiator of an optical radical polymerization, The publicly known compounds which generate acid by the exposure of the active light or the radiation currently used for an optical decolorizing agent, optical alterant, or micro resist of coloring matter, etc., and those mixtures can be used choosing them suitably.

[0066]

For example, diazonium salt, phosphonium salt, sulfonium salt, iodonium salt, imide sulfonate, oxime sulfonate, diazodisulfon, disulfon, and o-nitrobenzyl sulfonate can be mentioned.

[0067]

A basis which generates acid by the exposure of active light or radiation or a compound which introduced a compound into a main chain or a side chain of polymer, For example, U.S. Pat. No. 3,849,137, Germany patent No. 3914407, A compound of a statement can be used for JP,63-26653,A, JP,55-164824,A, JP,62-69263,A, JP,63-146038,A, JP,63-163452,A, JP,62-153853,A, JP,63-146029,A, etc.

[0068]

Furthermore, a compound which generates acid by light of a statement can also be used for U.S. Pat. No. 3,779,778, European patent No. 126,712, etc.

[0069]

They are a compound expressed with above-mentioned general formula (ZI) which does not have a carboxyl group preferably as other photo-oxide generating agents which may be used together – (ZVI), and above-mentioned compound [which does not have a carboxyl group more preferably] (Z1-1) – (Z1-3).

[0070]

As other photo-oxide generating agents which may be used together, an example of a desirable thing is especially given to below.

[0071]

[Formula 8]

[0072]

[Formula 9]

[0073]

[Formula 10]

[0074]

[2](B) Resin in which it decomposes by operation of acid and the solubility in the inside of an alkali developing solution increases (henceforth "(B) ingredient")

It is resin which has a basis (henceforth an "acidolysis nature group") which the acid used for the positive type photosensitive composition of this invention decomposes, and may be decomposed into both the main chain of resin, a side chain or a main chain, and a side chain from acid as resin in which the solubility in the inside of an alkali developing solution increases. Among this, the resin which has a basis which may be decomposed from acid in a side chain is more preferred.

[0075]

A basis desirable as a basis which may be decomposed from acid is a basis which

replaced the hydrogen atom of – COOH group and – OH radical by the basis from which it is desorbed from acid.

In this invention, an acidolysis nature group is an acetal group or the 3rd class ester group.

[0076]

As matrix resin in case a basis which may be decomposed from these acid joins together as a side chain, it is alkalis soluble resin which has –OH or – COOH group in a side chain. For example, alkalis soluble resin mentioned later can be mentioned.

[0077]

Alkali dissolution speed of these alkalis soluble resin is measured by 0.261N tetramethylammonium hydroxide (TMAH) (23 **), and its thing 170A / more than a second is preferred. It is a thing 330A / more than a second especially preferably (A is angstrom).

From such a viewpoint, especially desirable alkalis soluble resin, o-, m-, p-poly (hydroxystyrene), and these copolymers, Hydrogenation poly (hydroxystyrene), halogen, or alkylation poly (hydroxystyrene), It is alkalis soluble resin which has hydroxystyrene structural units, such as a poly (hydroxystyrene) part, O-alkylation or O-acylation thing, a styrene hydroxystyrene copolymer, a alpha-methylstyrene hydroxystyrene copolymer, and hydrogenation novolak resin.

[0078]

As a repeating unit which has a desirable acidolysis nature group in this invention, t-butoxycarbonyloxy styrene, 1-alkoxy ethoxystyrene, the 3rd class of acrylic acid (meta) alkyl ester, etc. can be mentioned, for example.

[0079]

The (B) ingredient used for this invention as indicated by European patent No. 254853, JP,2-25850,A, 3-223860, 4-251259, etc., A precursor of a basis which may be decomposed from acid is made to react to alkalis soluble resin, or it can be obtained by the ability to carry out copolymerization of the alkalis-soluble-resin monomer which a basis which may be decomposed from acid combined to various monomers.

[0080]

Although an example of the (B) ingredient used for this invention is shown below, it is not limited to these.

[0081]

p-t-butoxystyrene / p-hydroxystyrene copolymer,
p-(t-butoxycarbonyloxy) styrene / p-hydroxystyrene copolymer,
p-(t-butoxy carbonylmethyl oxy) styrene / p-hydroxystyrene copolymer,

4-(t-butoxy carbonylmethyl oxy)-3-methylstyrene / 4-hydroxy-3-methylstyrene copolymer,

p-(t-butoxy carbonylmethyl oxy) styrene / p-hydroxystyrene (10% hydrogenation thing) copolymer,

m-(t-butoxy carbonylmethyl oxy) styrene / m-hydroxystyrene copolymer,

o-(t-butoxy carbonylmethyl oxy) styrene / o-hydroxystyrene copolymer,

p-(cumyl oxycarbonyl methyloxy) styrene / p-hydroxystyrene copolymer,

Cumyl methacrylate / methyl methacrylate copolymer,

4-t-butoxycarbo NIRUSUCHIREN / dimethyl maleate copolymer,

Benzyl methacrylate / tetrahydropiranyl methacrylate,

[0082]

p-(t-butoxy carbonylmethyl oxy) styrene / p-hydroxystyrene / styrene copolymer,

p-t-butoxystyrene / p-hydroxystyrene / fumaronitrile copolymer,

t-butoxystyrene / hydroxyethyl methacrylate copolymer,

Styrene / N-(4-hydroxyphenyl) maleimide / N-(4-t-butoxycarbonyloxy phenyl) maleimide copolymer,

p-hydroxystyrene / t-butyl methacrylate copolymer,

Styrene / p-hydroxystyrene / t-butyl methacrylate copolymer,

p-hydroxystyrene / t-butyl acrylate copolymer,

Styrene / p-hydroxystyrene / t-butyl acrylate copolymer,

p-(t-butoxy carbonylmethyl oxy) styrene / p-hydroxystyrene / N-methylmaleimide copolymer,

t-butyl methacrylate / 1-adamantyl methyl methacrylate copolymer,

p-hydroxystyrene / t-butyl acrylate / p-acetoxy styrene copolymer,

p-hydroxystyrene / t-butyl acrylate / p-(t-butoxycarbonyloxy) styrene copolymer,

p-hydroxystyrene / t-butyl acrylate / p-(t-butoxy carbonylmethyl oxy) styrene copolymer,

[0083]

[Formula 11]

[0084]

[Formula 12]

[0085]

In the above-mentioned example, tBu expresses t-butyl group.

[0086]

The content of the basis which may be decomposed from acid has the number of the bases which may be decomposed from acid in resin (B), and the number of the alkali solubility groups which are not protected by the basis from which it is desorbed from acid (S), and is expressed with $B/(B+S)$. content — desirable — 0.01 to 0.7 — more — desirable — 0.05 to 0.50 — it is 0.05–0.40 still more preferably.

[0087]

As for resin of the (B) ingredient, when irradiating a positive type photosensitive composition of this invention with ArF excimer laser light, it is preferred that it is resin which has the cycloparaffin structure of a monocycle or many rings, an operation of acid decomposes, and solubility to an alkali developing solution increases.

[0088]

As resin (henceforth “cycloparaffin system acidolysis nature resin”) which has the cycloparaffin structure of a monocycle or many rings, an operation of acid decomposes, and solubility to an alkali developing solution increases, It is preferred that it is resin containing at least one sort chosen from a group of a repeating unit shown with a repeating unit and a following general formula (II–AB) which have a substructure containing alicyclic hydrocarbon shown by following general formula (pI) – a general formula (pVI).

[0089]

[Formula 13]

[0090]

(R_{11} expresses a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, or a sec-butyl group among a formula, and Z expresses an atom group required to form an alicyclic hydrocarbon group with a carbon atom.)

Respectively $R_{12} - R_{16}$ independently 1–4 carbon numbers, An alkyl group or an alicyclic hydrocarbon group of a straight chain or branching is expressed, however at least one [or], R_{15} , or R_{16} expresses an alicyclic hydrocarbon group among $R_{12} - R_{14}$. $R_{17} - R_{21}$ express an alkyl group or an alicyclic hydrocarbon group of a straight chain of

a hydrogen atom and 1–4 carbon numbers, or branching independently respectively, however at least one of $R_{17} - R_{21}$ expresses an alicyclic hydrocarbon group. Reither R_{19} or R_{21} expresses an alkyl group or an alicyclic hydrocarbon group of a straight chain of 1–4 carbon numbers, or branching.

$R_{22} - R_{25}$ express an alkyl group or an alicyclic hydrocarbon group of a straight chain of a hydrogen atom and 1–4 carbon numbers, or branching independently respectively, however at least one of $R_{22} - R_{25}$ expresses an alicyclic hydrocarbon group. It may combine with each other and R_{23} and R_{24} may form a ring.

[0091]

[Formula 14]

[0092]

Inside of a formula (II-AB) :

R_{12}' expresses R_{11}' and an alkyl group which may have a hydrogen atom, a cyano group, a halogen atom, or a substituent independently respectively.

Z' expresses an atom group for forming alicyclic structure which may have a substituent including two united carbon atoms (C–C).

[0093]

As for the above-mentioned general formula (II-AB), it is still more preferred that they are a following general formula (II-A) or a general formula (II-B).

[0094]

[Formula 15]

[0095]

A formula (II-A), inside (II-B) :

Respectively $R_{13}' - R_{16}'$ independently A hydrogen atom, a halogen atom, A cyano group, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}_5$, the basis decomposed by operation of acid, $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}' -$ The alkyl group or cyclic hydrocarbon groups which may have R_{17}' or a substituent is expressed.

Here, R_5 expresses an alkyl group and cyclic hydrocarbon groups which may have a substituent, or the following $-\text{Y}$ basis.

X expresses an oxygen atom, a sulfur atom, $-\text{NH}-$, $-\text{NHSO}_2-$, or $-\text{NHSO}_2\text{NH}-$.

A' expresses a single bond or a divalent connecting group.

At least two of $R_{13}' - R_{16}'$ may join together, and a ring may be formed. n expresses 0 or 1.

R_{17}' expresses an alkoxy group which may have $-COOH$, $-COOR_5$, $-CN$, a hydroxyl group, and a substituent, $-CO-NH-R_6$, $-CO-NH-SO_2-R_6$, or the following $-Y$ basis.

R_6 expresses an alkyl group or cyclic hydrocarbon groups which may have a substituent.

$-Y$ sets;

[0096]

[Formula 16]

[0097]

($R_{21}' - R_{30}'$ express respectively the alkyl group which may have a hydrogen atom or a substituent independently among $-Y$ sets.) a and b express 1 or 2.

[0098]

In general formula (pI) – (pVI), a straight chain which has 1–4 carbon atoms or an alkyl group of branching which may be substitution or unsubstituted any is expressed as an alkyl group in $R_{12} - R_{25}$. As the alkyl group, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, t-butyl group, etc. are mentioned, for example.

As further substituent of the above-mentioned alkyl group, an alkoxy group of 1–4 carbon numbers, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atoms), an acyl group, an acyloxy group, a cyano group, a hydroxyl group, a carboxy group, an alkoxycarbonyl group, a nitro group, etc. can be mentioned.

[0099]

As an alicyclic hydrocarbon group which an alicyclic hydrocarbon group, or Z and a carbon atom in $R_{11} - R_{25}$ form, monocyclic or a polycyclic type may be sufficient. Specifically, a basis which has bicyclo [with a carbon numbers of five or more monocyclo], tricyclo, tetracyclo structure, etc. can be mentioned. As for the carbon number, 6–30 pieces are preferred, and especially its 7–25 carbon numbers are preferred. These alicyclic hydrocarbon groups may have a substituent.

[0100]

As a desirable thing of an alicyclic hydrocarbon group, an adamantyl group, a NORUADA man chill group, Decalin residue, a tricyclo deca nil group, a tetracyclo

dodecanyl group, a norbornyl group, a cedrol group, a cyclohexyl group, a cycloheptyl group, a cyclooctyl group, a cyclodecanyl group, and a cyclo dodecanyl group can be mentioned. They are an adamantyl group, decalin residue, a norbornyl group, a cedrol group, a cyclohexyl group, a cycloheptyl group, a cyclooctyl group, a cyclodecanyl group, and a cyclo dodecanyl group more preferably.

[0101]

As a substituent of these alicyclic hydrocarbon groups, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkoxy group, a carboxyl group, and an alkoxycarbonyl group are mentioned. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and a butyl group, express a substituent chosen from a group which consists of a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a substituted alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned. As the above-mentioned alkoxy group, a thing of 1–4 carbon numbers of a methoxy group, an ethoxy group, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned.

[0102]

Structure shown by general formula (pI) in the above-mentioned resin – (pVI) is applicable to protection of an alkali solubility group. As an alkali solubility group, publicly known various bases are mentioned in this technical field.

A carboxylic acid group, a sulfonic group, a phenolic group, a thiol group, etc. are mentioned, and, specifically, they are a carboxylic acid group and a sulfonic group preferably.

Structure where a hydrogen atom of a carboxyl group was preferably replaced with structure expressed with general formula (pI) – (PVI) as an alkali solubility group protected by structure shown by general formula (pI) in the above-mentioned resin – (pVI) is mentioned.

[0103]

As a repeating unit which has the alkali solubility group protected by structure shown by general formula (pI) – (pVI), a repeating unit shown with a following general formula (pA) is preferred.

[0104]

[Formula 17]

[0105]

Here, R expresses the substitution which has a hydrogen atom, a halogen atom, or 1-4 carbon atoms, an unsubstituted straight chain, or the alkyl group of branching. two or more R — each — it may be the same or may differ.

A expresses combination of independent or two bases or more chosen from a group which consists of a single bond, an alkylene group, a substitution alkylene group, an ether group, a thioether group, a carbonyl group, an ester group, an amide group, a sulfonamide group, a urethane group, or an urea group.

Ra expresses a basis of either above-mentioned formula (pI) – (pVI).

[0106]

A repeating unit expressed with a general formula (pA) is a repeating unit by 2-alkyl 2-adamantyl (meta) acrylate and dialkyl (1-adamantyl) methyl (meta) acrylate most preferably.

[0107]

Hereafter, an example of a repeating unit shown by a general formula (pA) is shown.

[0108]

[Formula 18]

[0109]

In the above-mentioned general formula (II-AB), R_{12}' expresses R_{11}' and the alkyl group which may have a hydrogen atom, a cyano group, a halogen atom, or a substituent independently respectively.

Z' expresses the atom group for forming the alicyclic structure which may have a substituent including two united carbon atoms (C-C).

[0110]

As above-mentioned R_{11}' and a halogen atom in R_{12}' , a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned.

the above — R_{11} — ' — R_{12} — ' — R_{21} — ' — R_{30} — ' — it can set — an alkyl group — *****. Straight chain shape of 1-10 carbon numbers or a branched state alkyl group is preferred, and is straight chain shape of 1-6 carbon numbers, or a branched state alkyl group more preferably, They are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, and t-butyl group preferably.

[0111]

As further substituent in the above-mentioned alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, a carboxyl group, an alkoxy group, an acyl group, a cyano group, an acyloxy group, etc. can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. As an alkoxy group, a thing of 1-4 carbon numbers of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned, a formyl group, an acetyl group, etc. can be mentioned as an acyl group, and an acetoxo group etc. can be mentioned as an acyloxy group.

[0112]

An atom group for forming alicyclic structure of above-mentioned Z' is an atom group who forms in resin a repeating unit of alicyclic hydrocarbon which may have a substituent, and his atom group for forming owner pons type alicyclic structure which forms a repeating unit of alicyclic hydrocarbon of an owner pons type especially is preferred.

The thing same as a skeleton of alicyclic hydrocarbon formed as an alicyclic hydrocarbon group of general formula (pI) - R₁₁ in (pVI) - R₂₅ is mentioned.

[0113]

In a skeleton of the above-mentioned alicyclic hydrocarbon, it may have a substituent. As such a substituent, said general formula (II-A) or (II-B) inner R₁₃' - R₁₆' can be mentioned.

Also in a repeating unit which has alicyclic hydrocarbon of the above-mentioned owner pons type, a repeating unit expressed with the above-mentioned general formula (II-A) or (II-B) is still more preferred.

[0114]

In cycloparaffin system acidolysis nature resin concerning this invention, an acidolysis nature group may be contained in aforementioned -C(=O)-X-A'-R₁₇', and may be contained as a substituent of Z' of a general formula (II-AB).

It is expressed with -C(=O)-X₁-R₀ as a structure of an acidolysis nature group.

As R₀, among a formula, the 3rd class alkyl groups, such as t-butyl group and t-amyl group, An isoboronyl group, 1-ethoxyethyl group, 1-butoxyethyl group, 1-isobutoxyethyl group, 1-alkoxy ethyl groups, such as 1-cyclo hexyloxyethyl group, 1-methoxymethyl group, Alkoxy methyl groups, such as 1-ethoxymethyl group, a 3-oxo alkyl group, A tetrahydropyranyl group, a tetrahydrofuranyl group, a trialkylsilyl ester group, a 3-oxocyclohexyl ester group, a 2-methyl-2-adamantyl group, mevalonic lactone residue, etc. can be mentioned. X₁ is synonymous with the above X.

[0115]

As a halogen atom in above-mentioned R₁₃' - R₁₆', a chlorine atom, a bromine atom, a

fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned.

[0116]

As an alkyl group in the above-mentioned R_5 , R_6 , $R_{13}' - R_{16}'$, Straight chain shape of 1–10 carbon numbers or a branched state alkyl group is preferred, and is straight chain shape of 1–6 carbon numbers, or a branched state alkyl group more preferably, They are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, and t-butyl group preferably.

[0117]

As cyclic hydrocarbon groups in the above-mentioned R_5 , R_6 , $R_{13}' - R_{16}'$, Are annular alkyl group and owner pons type hydrocarbon, and For example, a cyclopropyl group, A cyclopentyl group, a cyclohexyl group, an adamantyl group, a 2-methyl-2-adamantyl group, A norbornyl group, a tattered nil group, an isoboronyl group, a tricyclo deca nil group, a JISHIKURO pentenyl group, the Novo Renan epoxy group, a menthyl group, an isomenthyl group, a neomenthyl group, a tetracyclo dodecanyl group, etc. can be mentioned.

As a ring which at least two of above-mentioned $R_{13}' - R_{16}'$ combine and form, a ring of the carbon numbers 5–12, such as cyclopentene, a cyclohexene, cycloheptane, and cyclooctane, is mentioned.

[0118]

As an alkoxy group in above-mentioned R_{17}' , a thing of 1–4 carbon numbers of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned.

[0119]

As further substituent in the above-mentioned alkyl group, cyclic hydrocarbon groups, and an alkoxy group, a hydroxyl group, a halogen atom, a carboxyl group, an alkoxy group, an acyl group, a cyano group, an acyloxy group, an alkyl group, cyclic hydrocarbon groups, etc. can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. As an alkoxy group, a thing of 1–4 carbon numbers of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can mention, a formyl group, an acetyl group, etc. can be mentioned as an acyl group, and an acetoxyl group etc. can be mentioned as an acyloxy group.

What mentioned an alkyl group and cyclic hydrocarbon groups above is mentioned.

[0120]

Combination of independent or two bases or more chosen from a group which consists of an alkylene group, a substitution alkylene group, an ether group, a

thioether group, a carbonyl group, an ester group, an amide group, a sulfonamide group, a urethane group, and an urea group as a divalent connecting group of above-mentioned A' is mentioned.

[0121]

In cycloparaffin system acidolysis nature resin concerning this invention, A repeating unit which has a substructure containing alicyclic hydrocarbon in which a basis decomposed by operation of acid is shown by said general formula (pI) – a general formula (pVI), It can contain in at least one sort of repeating units among a repeating unit expressed with a general formula (II-AB), and a repeating unit of the after-mentioned copolymerization ingredient.

[0122]

A substituent of the atom group Z for forming an atom group for various substituents of R_{13}' in the above-mentioned general formula (II-A) or a general formula (II-B) – R_{16}' to form alicyclic structure in the above-mentioned general formula (II-AB) thru/or owner pons type alicyclic structure is a thing.

[0123]

Although the following are mentioned as an example of a repeating unit expressed with the above-mentioned general formula (II-A) or a general formula (II-B), this invention is not limited to these examples.

[0124]

[Formula 19]

[0125]

As for cycloparaffin system acidolysis nature resin of this invention, it is preferred to have a lactone group, It is having a repeating unit which has a basis which has the lactone structure more preferably expressed with a following general formula (Lc) or a following general formula (V-1), and either – (V-5), and the basis which has lactone structure may couple directly with the main chain.

[0126]

[Formula 20]

[0127]

[Formula 21]

[0128]

R_{a1} , R_{b1} , R_{c1} , R_{d1} , and R_{e1} express respectively an alkyl group which may have a hydrogen atom or a substituent independently among a general formula (Lc). m and n express an integer of 0–3 independently respectively, and $m+n$ is six or less [2 or more].

[0129]

In general formula (V–1) – (V–5), R_{1b} – R_{5b} express respectively an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkoxy group, an alkoxy carbonyl group, an alkyl sulfonylimino group, or an alkenyl group which may have a hydrogen atom and a substituent independently. Two of R_{1b} – R_{5b} may form a ring unitedly.

[0130]

An alkyl group of R_{1b} in an alkyl group of R_{a1} in a general formula (Lc) – R_{e1} , and general formula (V–1) – (V–5) – R_{5b} . As an alkyl group in an alkoxy group, an alkoxy carbonyl group, and an alkyl sulfonylimino group, straight chain shape and a branched state alkyl group are mentioned, and it may have a substituent.

[0131]

As a repeating unit which has a basis which has the lactone structure expressed with a general formula (Lc) or a general formula (V–1), and either – (V–5), The above-mentioned general formula (II–A). Or (II–B) a thing which has a basis as which at least one of inner R_{13}' – R_{16}' is expressed in general formula (Lc) or general formula (V–1) – (V–5) (general formula (Lc) for example, R_5 of $-\text{COOR}_5$.) Or a repeating unit etc. which express a basis expressed with general formula (V–1) – (V–5), or are expressed with a following general formula (A.I. Artificial Intelligence) can be mentioned.

[0132]

[Formula 22]

[0133]

R_{b0} expresses the substitution or the unsubstituted alkyl group of a hydrogen atom, a halogen atom, or the carbon numbers 1–4 among a general formula (A.I. Artificial

Intelligence). What was previously illustrated as a desirable substituent which the alkyl group as R_{1b} in said general formula (V-1) – (V-5) may have as a desirable substituent which the alkyl group of R_{b0} may have is mentioned.

As a halogen atom of R_{b0} , a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atom can be mentioned. R_{b0} has a preferred hydrogen atom.

A' expresses a single bond, an ether group, an ester group, a carbonyl group, an alkylene group, or the divalent basis that combined these.

B_2 expresses the basis shown by the general formula (Lc) or a general formula (V-1) – (V-5) inner either.

[0134]

Although the example of a repeating unit of having a basis which has lactone structure is given to below, this invention is not limited to this.

[0135]

[Formula 23]

[0136]

[Formula 24]

[0137]

[Formula 25]

[0138]

Cycloparaffin system acidolysis nature resin of this invention may contain the repeating unit which has a basis expressed with following general formula (VII).

[0139]

[Formula 26]

[0140]

R_2c-R_4c expresses a hydrogen atom or a hydroxyl group independently respectively among general formula (VII). However, at least one of R_2c-R_4c expresses a hydroxyl group.

[0141]

Bases expressed with general formula (VII) are a dihydroxy object and monohydroxy ** preferably, and are dihydroxy objects more preferably.

[0142]

As a repeating unit which has a basis expressed with general formula (VII), That in which at least one of the above-mentioned general formula (II-A) or (II-B) inner $R_{13}' - R_{16}'$ has a basis expressed with the above-mentioned general formula (VII) (for example, R_5 of $-COOR_5$ expresses a basis expressed with general formula (VII)), Or a repeating unit etc. which are expressed with a following general formula (AII) can be mentioned.

[0143]

[Formula 27]

[0144]

R_1c expresses a hydrogen atom or a methyl group among a general formula (AII). R_2c-R_4c expresses a hydrogen atom or a hydroxyl group independently respectively. However, at least one of R_2c-R_4c expresses a hydroxyl group. That whose two of $R_2c - R_4c$ are hydroxyl groups is preferred.

[0145]

Although an example of a repeating unit of having the structure expressed with a general formula (AII) below is given, it is not limited to these.

[0146]

[Formula 28]

[0147]

Cycloparaffin system acidolysis nature resin of this invention may contain the repeating unit expressed with following general formula (VIII).

[0148]

[Formula 29]

[0149]

In the above-mentioned general formula (VIII), Z_2 expresses $-O-$ or $-N(R_{41})-$. R_{41} expresses a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, a halo alkyl group, or $-OSO_2-R_{42}$ here. R_{42} expresses an alkyl group, a halo alkyl group, a cycloalkyl group, or camphor residue.

[0150]

Although the following examples are given as a repeating unit expressed with the above-mentioned general formula (VIII), it is not limited to these.

[0151]

[Formula 30]

[0152]

[Formula 31]

[0153]

Cycloparaffin system acidolysis nature resin of this invention in addition to the above-mentioned repeated structure unit, Various repeated structure units can be contained in order to adjust resolution, heat resistance, sensitivity, etc. which are dry etching resistance, standard developing solution fitness and substrate adhesion, a resist profile, and the still more general required characteristic of resist.

[0154]

Although a repeated structure unit equivalent to the following monomer can be mentioned as such a repeated structure unit, it is not limited to these.

performance required of cycloparaffin system acidolysis nature resin by this — especially

- (1) Solubility over a spreading solvent,
- (2) Film production nature (glass transition point),
- (3) Alkali development property,
- (4) ***** (relative-degree-of-intimacy aquosity and alkali solubility group selection),

(5) Adhesion to a substrate of an unexposed part,

(6) Dry etching resistance,

Fine adjustment of ** is attained.

A compound etc. which have one addition condensation nature unsaturated bond chosen, for example from acrylic ester, methacrylic acid ester, acrylamide, methacrylamide, an allyl compound, vinyl ether, and vinyl ester as such a monomer can be mentioned.

[0155]

In addition, copolymerization may be carried out as long as it is an unsaturated compound of a monomer corresponding per [above-mentioned] various repeated structures, and copolymerizable addition condensation nature.

[0156]

In cycloparaffin system acidolysis nature resin, a content mole ratio of each repeated structure unit is suitably set up, in order to adjust the dry etching resistance of resist, standard developing solution fitness and substrate adhesion, a resist profile, resolution that is the general requirements of resist further, heat resistance, sensitivity, etc.

[0157]

The following are mentioned as a desirable mode of cycloparaffin system acidolysis nature resin of this invention.

(1) A thing containing a repeating unit which has a substructure containing alicyclic hydrocarbon expressed with above-mentioned general formula (pI) – (pVI) (side chain type)

(2) A thing containing a repeating unit expressed with a general formula (II-AB) (main chain type)

However, in (2), the following are mentioned further.

(3) what (hybrid type) has a repeating unit, a maleic anhydride derivative, and (meta-) acrylate structure which are expressed with a general formula (II-AB)

[0158]

desirable [all the 10–60 mol% in a repeated structure unit of content of a repeating unit which has an acidolysis nature group] among cycloparaffin system acidolysis nature resin — more — desirable — 20–50–mol % — it is 25–40–mol % still more preferably.

desirable [all the 30–70 mol% in a repeated structure unit of content of a repeating unit which has a substructure containing alicyclic hydrocarbon expressed with general formula (pI) – (pVI)] among cycloparaffin system acidolysis nature resin — more —

desirable — 35–65–mol % — it is 40–60–mol % still more preferably.

desirable [all the 10–60 mol% in a repeated structure unit of content of a repeating unit expressed with a general formula (II–AB)] among cycloparaffin system acidolysis nature resin — more — desirable — 15–55–mol % — it is 20–50–mol % still more preferably.

[0159]

an account of the upper, although content in resin of a repeated structure unit based on a monomer of further copolymerization ingredient can also be suitably set up according to performance of desired resist, Less than 99 mol % is preferred to the total number of mols which a repeating unit expressed with a repeated structure unit which has a substructure which generally contains alicyclic hydrocarbon expressed with above–mentioned general formula (pI) – (pVI), and the above–mentioned general formula (II–AB) totaled, It is less than 80 mol % preferably [it is more desirable and] to a 90 mol % less or equal and a pan.

As for a point of transparency to ArF light to resin, when a constituent of this invention is an object for ArF exposure, it is preferred not to have an aromatic group.

[0160]

Cycloparaffin system acidolysis nature resin used for this invention is compoundable in accordance with a conventional method (for example, radical polymerization). For example, as the general synthesis method, are a package or monomer species are taught to a reaction vessel in the middle of a reaction, This if needed A reactional solvent, for example, a tetrahydrofuran, 1,4–dioxane, Ether, such as diisopropyl ether, and the ketone like methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone. After making it dissolve in an ester solvent like ethyl acetate, and a solvent which dissolves a constituent of this invention like the further below–mentioned propylene–glycol–monomethyl–ether acetate and being uniform, A polymerization is made to start using radical initiators (an azo initiator, peroxide, etc.) of heating and marketing if needed under inert gas atmospheres, such as nitrogen and argon. An initiator is added by an addition or division by request, after ending reaction, it supplies to a solvent and desired polymer is collected by methods, such as a granular material or solid recovery. Concentration of a reaction is more than 20 mass %, and more than 30 mass % is more than 40 mass % still more preferably preferably. Reaction temperature is 10 ** – 150 **, and is 50–100 ** still more preferably 30 ** – 120 ** preferably.

[0161]

As for resin of the (B) ingredient, when using a constituent of this invention for the

upper resist of a multilayer resist, it is preferred to have a silicon atom.

It has a silicon atom, an operation of acid can decompose, and all of resin that have a silicon atom in either [at least] a main chain or a side chain can be used as resin which increases solubility in inside of an alkali developing solution. A copolymer of an acrylic acid series monomer which has an olefin system monomer, a maleic anhydride, and an acidolysis nature group which have a silicon atom in a side chain in a side chain as resin which has siloxane structure in a side chain of resin, for example (meta) can be mentioned.

[0162]

When irradiating a positive type photosensitive composition of this invention with F_2 excimer laser beam, a fluorine atom replaces resin of the (B) ingredient by a main chain and/or a side chain of a polymer skeleton.

Resin which has *****, and decomposes by operation of acid, and increases solubility to an alkali developing solution. It is resin containing a basis from which a hydroxyl group by which the 1st place was replaced for (it is hereafter called fluorine group content resin) with a fluorine atom or a phloroalkyl group desirable still more preferably, or the 1st place protected a hydroxyl group replaced with a fluorine atom or a phloroalkyl group with an acidolysis group, It is resin containing structure which protected a hydroxyl group of hexafluoro-2-propanol structure or hexafluoro-2-propanol with an acidolysis group most preferably. Far ultraviolet light and transparency especially over F_2 (157 nm) light can be raised by introducing a fluorine atom.

[0163]

(B) Resin which has at least one repeating unit shown by a following general formula (FA) – (FG) as fluorine group content resin in acidolysis nature resin, for example can be mentioned preferably.

[0164]

[Formula 32]

[0165]

Inside of said general formula,

R_{100} – R_{103} expresses a hydrogen atom, a fluorine atom, an alkyl group, a phloroalkyl group, or an aryl group, respectively.

R_{104} and R_{106} are a hydrogen atom, a fluorine atom, or a phloroalkyl group, respectively

— R_{104} and R_{106} — the method of one is a fluorine atom or a phloroalkyl group at least. R_{104} and R_{106} are trifluoromethyl groups both of preferably.

R_{105} is a basis decomposed by operation of a hydrogen atom, an alkyl group, a phloroalkyl group, an acyl group, an alkoxycarbonyl group, or acid.

A_1 is a single bond, a divalent connecting group, for example, a straight chain, branching, an annular alkylene group, an alkenylene group, an allylene group, $-\text{OCO}-$, $-\text{COO}-$ or $-\text{CON}(\text{R}_{24})-$, and a connecting group containing the plurality of these. R_{24} is a hydrogen atom or an alkyl group.

R_{107} and R_{108} are bases decomposed by operation of a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, a phloroalkyl group, an alkoxy group, an alkoxycarbonyl group, or acid, respectively.

R_{109} is a hydrogen atom, an alkyl group, a phloroalkyl group, and a basis decomposed by operation of acid.

b is 0, 1, or 2.

At least one repeating unit per 1 repeating unit expressed with a general formula (FA) – (FG) contains three or more fluorine atoms preferably.

[0166]

In the above-mentioned general formula (FA) – (FG), as an alkyl group, For example, it is an alkyl group of 1–8 carbon numbers, and, specifically, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl group, a sec-butyl group, a hexyl group, a 2-ethylhexyl group, and an octyl group can be mentioned preferably.

As a cycloalkyl group, a monocycle type may be used, and a polycyclic mold may be used. As a monocycle type, it is a thing of 3–8 carbon numbers, for example, a PUCHIRU group and a cyclooctyl group can be preferably mentioned to a cyclopropyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, and cyclo. As a polycyclic mold, it is a thing of 6–20 carbon numbers, for example, an adamantyl group, a norbornyl group, an isobornyl group, a camphor nil group, a JISHIKURO pentyl group, alpha-Pinel group, a tricyclo deca nil group, TETOSHI clo dodecyl, an and loss TANIRU group, etc. can be mentioned preferably. However, a carbon atom in a cycloalkyl group of the above-mentioned monocycle or many rings may be replaced by hetero atoms, such as an oxygen atom.

[0167]

As a fluoro alkyl group, it is a thing of 4–12 carbon numbers, for example, and a perfluoro butyl group, a perfluoro hexyl group, a perfluoro octyl group, a perfluoro octylethyl group, perfluoro dodecyl, etc. can specifically be raised preferably.

As a halo alkyl group, it is a halo alkyl group of 1–4 carbon numbers, for example, and

a chloromethyl group, a chloroethyl group, a chloropropyl group, a chlorobutyl group, a bromomethyl group, a bromoethyl group, etc. can specifically be mentioned preferably.

[0168]

As an aryl group, it is an aryl group of 6–15 carbon numbers, for example, and, specifically, a phenyl group, a tolyl group, a dimethylphenyl group, a 2,4,6–trimethyl phenyl group, a naphthyl group, an anthryl group, a 9,10–dimethoxy anthryl group, etc. can be mentioned preferably.

As an aralkyl group, it is an aralkyl group of 7–12 carbon numbers, for example, and, specifically, benzyl, a phenethyl group, a naphthyl methyl group, etc. can be mentioned preferably.

As an alkenyl group, it is an alkenyl group of 2–8 carbon numbers, for example, and, specifically, a vinyl group, an allyl group, a butenyl group, and a cyclohexenyl group can be mentioned preferably.

[0169]

As an alkoxy group, it is an alkoxy group of 1–8 carbon numbers, for example, and, specifically, a methoxy group, an ethoxy group, n–propoxy group, an iso–propoxy group, a butoxy group, a pentoxy group, an allyloxy group, an octoxy group, etc. can be mentioned preferably.

As an acyl group, it is an acyl group of 1–10 carbon numbers, for example, and, specifically, a formyl group, an acetyl group, a propanoyl group, a butanoyl group, a pivaloyl group, an octanoyl group, benzoyl, etc. can be mentioned preferably.

As an acyloxy group, an acyloxy group of 2–12 carbon numbers is preferred, for example, can mention an acetoxyl group, a propionyloxy group, a benzoyloxy group, etc.

As an alkynyl group, an alkynyl group of the carbon numbers 2–5 is preferred, for example, can mention an ethynyl group, a propynyl group, a butynyl group, etc.

As an alkoxycarbonyl group, the 2nd class of an alkoxycarbonyl group of the 3rd class is mentioned more preferably i–carbopropoxy group, a t–butoxycarbonyl group, t–friend ROKISHI carbonyl group, a 1–methyl–1–cyclohexyl oxycarbonyl group, etc.

As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom, etc. can be mentioned, for example.

[0170]

A thing of 1–8 carbon numbers of a methylene group, ethylene, a propylene group, a butylene group, a hexylene group, an octylene group, etc. which may have a substituent preferably as an alkylene group is mentioned.

A thing of 2–6 carbon numbers of an ethenylene group, a propenylene group, a butenylene group, etc. which may have a substituent preferably as an alkenylene

group is mentioned.

A thing of 5–8 carbon numbers of a cyclopentylene group, a cyclohexylene group, etc. which may have a substituent preferably as a cyclo alkylene group is mentioned.

A thing of 6–15 carbon numbers of a phenylene group, a tolylene group, a naphthylene group, etc. which may have a substituent preferably as an allylene group is mentioned.
[0171]

May have these bases and a substituent as a substituent, An alkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group, an amino group, an amide group, What [has active hydrogen such as an ureido group, a urethane group hydroxyl and a carboxyl group,], a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom) and an alkoxy group (a methoxy group.) thioether groups, such as an ethoxy basis, a propoxy group, and a butoxy group, and an acyl group (an acetyl group.) Acyloxy groups (an acetoxy group, a propanoyloxy group, a benzyloxy group, etc.), such as a propanol group and benzoyl, alkoxycarbonyl groups (a methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl group, a carbopropoxy group, etc.), a cyano group, a nitro group, etc. are mentioned.

Here, although what showed an alkyl group, a cycloalkyl group, and an aryl group above is mentioned, an alkyl group may be further replaced by fluorine atom and a cycloalkyl group.

[0172]

As a basis which decomposes by the operation of acid included in fluorine group content resin of this invention, and shows alkali solubility, For example, $-\text{O}-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{R}_{38})$, $-\text{O}-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{OR}_{39})$, $-\text{O}-\text{COO}-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{R}_{38})$, $-\text{O}-\text{C}(\text{R}_{01})(\text{R}_{02})\text{COO}-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{R}_{38})$, $-\text{COO}-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{R}_{38})$, $-\text{COO}-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{OR}_{39})$, etc. are mentioned.

An alkyl group in which $\text{R}_{36} - \text{R}_{39}$ may have a substituent, Expressing a cycloalkyl group, an aryl group, an aralkyl group, or an alkenyl group, R_{01} and R_{02} express an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkenyl group and an aralkyl group which may have a hydrogen atom and a substituent, or an aryl group.

[0173]

As a desirable example, t-butyl group, t-amyl group, a 1-alkyl 1-cyclohexyl group, A 2-alkyl 2-adamantyl group, a 2-adamantyl 2-propyl group, An ether group or ester groups of the 3rd class alkyl group, such as a 2-(4-methylcyclohexyl)-2-propyl group, Acetal groups, such as a 1-alkoxy 1-ethoxy basis and a tetrahydropyranyl group, or an acetal ester group, t-alkyl carbonate group, t-alkyl carbonyl methoxy group, etc. are mentioned preferably.

[0174]

Although an example of a repeated structure unit expressed with a general formula (FA) – (FG) below is shown, this invention is not limited to this.

[0175]

[Formula 33]

[0176]

[Formula 34]

[0177]

[Formula 35]

[0178]

[Formula 36]

[0179]

as opposed to all the repeating units from which the sum total of the content of the repeating unit shown by a general formula (FA) – (FG) constitutes resin — general — 10 – 80-mol % — desirable — 30 – 70-mol % — it is used in 35 – the 65-mol% of range still more preferably.

[0180]

Besides the above repeated structure units, resin of this invention (B) is the purpose of raising the performance of the resist of this invention further, and may carry out copolymerization of other polymerization nature monomers.

[0181]

What is shown below is contained as a copolymerization monomer which can be used. For example, it is a compound which has one addition condensation nature unsaturated bond chosen from acrylic ester other than the above, acrylamide, methacrylic acid ester, methacrylamide, an allyl compound, vinyl ether, vinyl ester,

styrene, and crotonic acid ester.

[0182]

To such fluorine containing resin, it is preferred as a copolymerization ingredient to contain other repeating units other than a repeating unit which has said fluorine atom from viewpoints of improvement in dry etching resistance, alkali solubility regulation, improvement in substrate adhesion, etc. As a thing desirable as other repeating units :

1) A repeating unit which has the cycloparaffin structure shown in said general formula (pI) – (pVI), and (II–AB). concrete — said repeating unit of 1–23 — and — Repeating unit of [II–1] – [II–32]. Rx is a thing of CF₃ among the above–mentioned examples 1–23 preferably.

2) A repeating unit which has the lactone structure shown in said general formula (Lc) and (V–1) – (V–5). Specifically, they are the above (IV–1) of – (IV–16), a repeating unit, and (Ib–1) a repeating unit of – (Ib–11).

3) Following general formula (XV)(XVI)(XVII) originating in a vinyl compound which has a maleic anhydride, vinyl ether, or a cyano group, repeating unit specifically mentioned to – (C–1) (C–15)

*****. Even if a fluorine atom is included in a repeating unit besides these, it is not necessary to be.

[0183]

[Formula 37]

[0184]

R₄₁ expresses an alkyl group, a cycloalkyl group, an aralkyl group, or an aryl group among a formula.

R₄₂ expresses a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, an alkyl group, or a halo alkyl group.

A₅ expresses a single bond, a divalent alkylene group, an alkenylene group, a cyclo alkylene group, an allylene group or –O–CO–R₂₂–, –CO–O–R₂₃–, and –CO–N(R₂₄)–R₂₅–.

R₂₂, R₂₃, and R₂₅ express divalent alkylene group, alkenylene group, cyclo alkylene group, or allylene group which may be the same, or may be different and may have a single bond or an ether group, an ester group, an amide group, a urethane group, or an ureido group.

R₂₄ expresses an alkyl group, a cycloalkyl group and an aralkyl group which may have a hydrogen atom and a substituent, or an aryl group.

n expresses 0 or 1 and x, y, and z express an integer of 0–4.

Here, what has an example [be / the same as that of said general formula (FA) – a substituent of (FG) / it] of each substituent is raised.

[0185]

Although an example of a repeated structure unit expressed with general formula (XVI) – (XVII) is shown, this invention is not limited to this.

[0186]

[Formula 38]

[0187]

as opposed to all the repeating units from which the content of a repeating unit constitutes resin in addition to this, such as a repeating unit expressed with general formula (XV) – (XVII), -- general -- 0–70–mol % -- desirable -- 10–60–mol % -- it is used in the 20–50–mol% of range still more preferably.

[0188]

(B) Fluorine group content resin as acidolysis nature resin may contain the acidolysis nature group in what kind of repeating unit.

desirable [10–70 mol% of the content of a repeating unit which has an acidolysis nature group] to all the repeating units -- more -- desirable -- 20–60–mol % -- it is 30–60–mol % still more preferably.

[0189]

Fluorine group content resin can be compounded by a radical polymerization almost like cycloparaffin system acidolysis nature resin.

[0190]

Weight average molecular weight of resin of the (B) ingredient concerning this invention is 1,000–200,000 preferably as a polystyrene reduced property by the GPC method. Since development nature will deteriorate or viscosity will become very high if 200,000 is exceeded undesirably [so], since weight average molecular weight is seen [heat resistance or dry etching resistance degradation] by less than 1,000, a result which is not so preferred -- film production nature deteriorates -- is produced.

[0191]

In a photosensitive composition of this invention, loadings in the whole constituent of resin of the (B) ingredient concerning this invention have preferred 40 in total solids – 99.99 mass %, and are 50 – 99.97 mass % more preferably.

[0192]

[3](C) The with a molecular weight of 3000 or less lysis inhibition compound in which it decomposes by operation of acid and solubility in inside of an alkali developing solution increases (henceforth "(C) ingredient" or a "lysis inhibition compound")

(C) As a with a molecular weight of 3000 or less lysis inhibition compound in which it decomposes by operation of acid and solubility in inside of an alkali developing solution increases, In order not to reduce permeability of 220 nm or less, alicycle fellows or an aliphatic compound containing an acidolysis nature group like a call acid derivative containing Proceeding of SPIE, 2724, and an acidolysis nature group indicated to 355 (1996) is preferred. As an acidolysis nature group and alicyclic structure, what the above-mentioned cycloparaffin system acidolysis nature resin explained by the way, and same thing are mentioned.

When exposing a photosensitive composition of this invention with a KrF excimer laser or glaring with an electron beam, a thing containing structure which replaced a phenolic hydroxyl group of a phenolic compound with an acidolysis group is preferred. What contains 1-9 phenol skeletons as a phenolic compound contains 2-6 pieces desirable still more preferably.

a molecular weight of a lysis inhibition compound in this invention is 3000 or less — desirable — 300-3000 — it is 500-2500 still more preferably.

[0193]

An addition of a lysis inhibition compound is three to 50 mass % preferably to solid content of a photosensitive composition, and is five to 40 mass % more preferably.

[0194]

Although an example of a lysis inhibition compound is shown below, it is not limited to these.

[0195]

[Formula 39]

[0196]

[4](D) Resin meltable to an alkali developing solution (henceforth "(D) ingredient" or "alkalis soluble resin")

The alkali dissolution speed of alkalis soluble resin is measured by 0.261N tetramethylammonium hydroxide (TMAH) (23 **), and its not less than 20A/second thing is preferred. It is a not less than 200A/second thing especially preferably (A is

angstrom).

[0197]

As alkalis soluble resin used for this invention, For example, novolak resin, hydrogenation novolak resin, acetone pyrogallol resin, o-polyhydroxy styrene, m-polyhydroxy styrene, p-polyhydroxy styrene, Hydrogenation polyhydroxy styrene, halogen, or alkylation polyhydroxy styrene, A hydroxystyrene N-substitution maleimide copolymer, o/p-, and a m/p-hydroxystyrene copolymer, a hydroxyl group of polyhydroxy styrene is received — O-alkylation thing in part. for example, 5-30-mol% of O-methylation thing and O-(1-methoxy) ethylation thing. O-(1-ethoxy) ethylation thing, O-2-tetrahydropyranyl ghost, O-acylation things, such as O-(t-butoxycarbonyl) methylation thing. (For example, 5 - 30-mol% of o-acetylation thing, O-(t-butoxy) carbonylation thing, etc.), Although a styrene maleic anhydride copolymer, a styrene hydroxystyrene copolymer, a alpha-methylstyrene hydroxystyrene copolymer, carboxyl group content methacrylic system resin and its derivative, and a polyvinyl alcohol derivative can be mentioned, It is not limited to these.

[0198]

Especially desirable alkalis soluble resin Novolak resin and o-polyhydroxy styrene, m-polyhydroxy styrene, p-polyhydroxy styrene, and these copolymers, a part of alkylation polyhydroxy styrene and polyhydroxy styrene — they are O-alkylation or O-acylation thing, a styrene hydroxystyrene copolymer, and a alpha-methylstyrene hydroxystyrene copolymer.

This novolak resin is obtained by carrying out addition condensation to aldehyde under existence of an acid catalyst by using a predetermined monomer as the main ingredients.

[0199]

weight average molecular weight of alkali solubility resin — 2000 or more — desirable — 5000-200000 — it is 5000-100000 more preferably.

[0200]

Here, weight average molecular weight has a polystyrene reduced property of gel permeation chromatography, and is defined.

It may be used combining two or more kinds of these (D) alkalis soluble resin in this invention.

the amount of alkalis soluble resin used receives solid content of all the constituents of a photosensitive composition — 40 to 97 mass % — it is 60 to 90 mass % preferably.

[0201]

[5](E) An acid cross linking agent which constructs a bridge with the above-mentioned alkalis soluble resin by operation of acid (it is also called the following "(E) Ingredient" or a "cross linking agent")

A cross linking agent is used for a negative-mold photosensitive composition of this invention.

If it is a compound which constructs a bridge in resin meltable to an alkali developing solution by operation of acid as a cross linking agent, all can be used, but the following (1) – (3) is preferred.

(1) A hydroxymethyl object of a phenol derivative, an alkoxy methyl object, an acyloxy methyl object.

(2) A compound which has N-hydroxymethyl group, an N-alkoxy methyl group, and N-acyloxy methyl group.

(3) A compound which has an epoxy group.

As an alkoxy methyl group, six or less carbon numbers are preferred as six or less carbon numbers and an acyloxy methyl group.

A desirable thing is especially listed to below among these cross linking agents.

[0202]

[Formula 40]

[0203]

(Among a formula, $L^1 - L^8$ may be the same, or may differ from each other, and show a hydrogen atom, a hydroxymethyl group, a methoxymethyl group, an ethoxymethyl group, or the alkyl group of 1–6 carbon numbers.)

[0204]

a cross linking agent — the inside of the solid content of a photosensitive composition — usually — three to 70 mass % — it is preferably used with the addition of 5 – 50 mass %.

[0205]

<Other ingredients>

[6](F) Basic compound

As for the photosensitive composition of this invention, in order to reduce the performance change by the temporality from exposure to heating, it is preferred to contain the (F) basic compound.

As a desirable structure, structure shown by following formula (A) – (E) can be

mentioned.

[0206]

[Formula 41]

[0207]

Here R^{250} , R^{251} , and R^{252} , Independently respectively A hydrogen atom, the alkyl group of the carbon numbers 1–20, the carbon number 1 – 20 amino alkyl group, It is the substitution or the unsubstituted aryl group of the hydroxyalkyl group of the carbon numbers 1–20, or the carbon numbers 6–20, and it may combine with each other and R^{250} and R^{251} may form a ring here.

These may also contain an oxygen atom, a sulfur atom, and a nitrogen atom in an alkyl chain.

[0208]

[Formula 42]

[0209]

(R^{253} , R^{254} , R^{255} , and R^{256} show the alkyl group of the carbon numbers 1–6 independently respectively among a formula).

[0210]

As a desirable compound, aminopyrrolidine which is not replaced [guanidine which is not replaced / substitution or /, substitution, or], Pyrazoline which is not replaced [a pyrazole which is not replaced / substitution or / substitution or], Can mention piperidine which is not replaced [amino alkyl morpholine which is not replaced / aminomorpholine which is not replaced / a piperazine which is not replaced / substitution or /, substitution, or /, substitution, or /, substitution, or], and as a still more desirable compound, Imidazole structure, diazabicyclo structure, onium hydroxide structure, An aniline derivative etc. which have an alkylamine derivative, a hydroxyl group, and/or an ether bond which have a compound, a hydroxyl group, and/or an ether bond which have onium carboxylate structure, trialkylamine structure, aniline structure, or pyridine structure can be mentioned.

[0211]

As a compound which has imidazole structure, imidazole, 2 and 4, 5–triphenylimidazole,

benzimidazole, etc. are raised. As a compound which has diazabicyclo structure, 1 and 4-diazabicyclo [2,2,2] octane, 1, 5-diazabicyclo [4,3,0] non-5-ene, 1, and 8-diazabicyclo [5,4,0] undeca 7-ene etc. are raised. As a compound which it has, onium hydroxide structure Triarylsulfonium hydroxide, Phenacyl sulfonium hydroxide, sulfonium hydroxide which has a 2-oxo alkyl group, Specifically Triphenylsulfonium hydroxide, tris (t-buthylphenyl) sulfonium hydroxide, Bis(t-buthylphenyl)iodonium hydroxide, phenacyl thio FENIUMU hydroxide, 2-oxo propyl CHIOFENIUMU hydroxide, etc. are raised. An anion section of a compound which has onium hydroxide structure as a compound which has onium carboxylate structure becomes carboxylate, for example, acetate, adamantane 1-carboxylate, perphloro alkyl carboxylate, etc. are raised. As a compound which has trialkylamine structure, Tori (n-butyl) amine, Tori (n-octyl) amine, etc. can be mentioned. 2,6-diisopropylaniline, N.N-dimethylaniline, etc. can be mentioned as aniline compounds. As an alkylamine derivative which has a hydroxyl group and/or an ether bond, ethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, tris(methoxy ethoxyethyl) amine, etc. can be mentioned. As an aniline derivative which has a hydroxyl group and/or an ether bond, N,N-bis(hydroxyethyl)aniline etc. can be mentioned.

[0212]

These basic compounds are independent or are used by two or more sorts. The amount of basic compound used is usually 0.01 to 5 mass % preferably 0.001 to 10% of the weight on the basis of solid content of a photosensitive composition. That is, when acquiring the addition effect enough, more than 0.001 mass % is preferred, and below 10 mass % is preferred in respect of sensitivity and the development nature of a non-exposed area.

[0213]

[7](G) A fluorine system and/or a silicon system surface-active agent

As for a photosensitive composition of this invention, it is still more preferred to contain either a fluorine system and/or a silicon system surface-active agent (a fluorochemical surfactant and a silicon system surface-active agent, a surface-active agent containing both a fluorine atom and a silicon atom) and two sorts or more.

When a photosensitive composition of this invention contains fluoride and/or a silicon system surface-active agent, it becomes possible to give adhesion and a resist pattern with few developing defects especially in 250 nm or less, sensitivity good at the time of use of an exposure light source of 220 nm or less, and resolution.

As these fluoride and/or a silicon system surface-active agent, for example JP,62-36663,A, JP,61-226746,A, JP,61-226745,A, JP,62-170950,A, JP,63-34540,A,

JP,7-230165,A, JP,8-62834,A, JP,9-54432,A, JP,9-5988,A, JP,2002-277862,A, a U.S. Pat. No. 5405720 specification, The No. 5360692 specification, the No. 5529881 specification, the No. 5296330 specification, the No. 5436098 specification and the No. 5576143 specification — said — The No. 5294511 specification and a surface-active agent given [the] in the No. 5824451 specification can be mentioned, and a surface-active agent of the following marketing can also be used as it is.

As a surface-active agent of marketing which can be used, for example EFUTOPPUF301, EF303, (made in new Akita Chemicals), Fluorad FC430, 431 (made by Sumitomo 3M), the megger fuck F171, F173, F176, F189, R08 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), A fluorochemical surfactant or silicon system surface-active agents, such as the Sir chlorofluocarbon S-382, SCs 101, 102, 103, 104, 105, and 106 (made by Asahi Glass Co., Ltd.), and Troysol S-366 (made in Troy Chemical), can be mentioned. Polysiloxane polymer KP-341 (made by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) can be used as a silicon system surface-active agent.

[0214]

Besides a publicly known thing as shown above as a surface-active agent, A surface-active agent using a polymer which has the fluoro aliphatic group drawn from a fluoro aliphatic compound manufactured by the telomerization method (called the telomer process) or the co-oligomerization method (called the oligomer method) can be used. A fluoro aliphatic compound is compoundable by a method indicated to JP,2002-90991,A.

As a polymer which has a fluoro aliphatic group, a copolymer with a monomer, acrylate (poly (oxyalkylene)), and/or (poly (oxyalkylene)) methacrylate which have a fluoro aliphatic group is preferred, Block copolymerization also of what is distributed irregularly may be carried out. As a poly (oxyalkylene) group, A poly (oxyethylene) group, a poly (oxypropylene) group, a poly (oxybutylene) basis, etc. are mentioned, A unit which has the alkylene of different chain length in the same chain length, such as poly (block coupling frame of oxyethylene, oxypropylene, and oxyethylene) and a poly (block coupling frame of oxyethylene and oxypropylene) basis, may be sufficient. A copolymer of a monomer and acrylate (poly (oxyalkylene)) (or methacrylate) which have a fluoro aliphatic group not only in a copolymer 2 yuan, A monomer which has two or more sorts of different fluoro aliphatic groups, and a copolymer of three or more element systems which carried out copolymerization of two or more sorts of different acrylate (poly (oxyalkylene)) (or methacrylate) etc. simultaneously may be sufficient.

For example, the megger fuck F178, F-470, F-473, F-475, F-476, and F-472 (made by

Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) can be mentioned as a commercial surface-active agent. A copolymer of acrylate (or methacrylate) and acrylate (poly (oxyalkylene)) (or methacrylate) which have C_6F_{13} group, A copolymer of acrylate (or methacrylate), acrylate (poly (oxyethylene)) (or methacrylate), and acrylate (poly (oxypropylene)) (or methacrylate) which have C_6F_{13} group, A copolymer of acrylate (or methacrylate) and acrylate (poly (oxyalkylene)) (or methacrylate) which have C_8F_{17} group, A copolymer etc. of acrylate (or methacrylate), acrylate (poly (oxyethylene)) (or methacrylate), and acrylate (poly (oxypropylene)) (or methacrylate) which have C_8F_{17} group can be mentioned.

[0215]

the amount of fluoride and/or silicon system surface-active agent used receives the photosensitive composition whole quantity (except for a solvent) — desirable — 0.0001 to 2 mass % — it is 0.001 to 1 mass % more preferably.

[0216]

[8](H) Organic solvent

A photosensitive composition of this invention dissolves the above-mentioned ingredient in a predetermined organic solvent, and is used.

As an organic solvent which can be used, for example Ethylene dichloride, cyclohexanone, Cyclopentanone, 2-heptanone, gamma-butyrolactone, methyl ethyl ketone, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, 2-methoxy ethyl acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, Propylene glycol monomethyl ether, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Toluene, ethyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, methoxy methyl propionate, Ethoxyethyl propionate, methyl pyruvate, ethyl pyruvate, pyruvic acid propyl, N.N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl pyrrolidone, a tetrahydrofuran, etc. can be mentioned.

[0217]

In this invention, although it may use independently or may mix and use as an organic solvent, it is preferred to use into structure a partially aromatic solvent which mixed a solvent containing a hydroxyl group and a solvent which does not contain a hydroxyl group. Thereby, a particles generation at the time of resist liquid preservation is mitigable.

As a solvent containing a hydroxyl group, for example Ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol, propylene glycol monomethyl ether, Propylene glycol monoethyl ether, ethyl lactate, etc. can be mentioned, and propylene glycol monomethyl ether and especially ethyl lactate are

[among these] preferred.

As a solvent which does not contain a hydroxyl group, for example Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Ethyl ethoxy propionate, 2-heptanone, gamma-butyrolactone, Can mention cyclohexanone, butyl acetate, N-methyl pyrrolidone, N,N-dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, etc., and among these, Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, ethyl ethoxy propionate, 2-heptanone, gamma-butyrolactone, cyclohexanone, and especially butyl acetate are preferred, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, ethyl ethoxy propionate, and 2-heptanone are the most preferred.

[0218]

the mixture ratio (mass) of a solvent containing a hydroxyl group, and a solvent which does not contain a hydroxyl group — 1 / 99 – 99/1 — desirable — 10 / 90 – 90/10 — it is 20 / 80 – 60/40 still more preferably. A partially aromatic solvent which contains a solvent which does not contain a hydroxyl group in more than 50 mass % is preferred especially in respect of spreading homogeneity.

[0219]

<Other additive agents>

A photosensitive composition of this invention can be made to contain a compound etc. which promote solubility over a color, a plasticizer, surface-active agents other than the above-mentioned (G) ingredient, a photosensitizer, and a developing solution further if needed.

An auxilytic compound to a developing solution which can be used by this invention is a with a molecular weight of 1,000 or less low molecular weight compound which has two or more pieces or one or more carboxy groups for a phenolic OH radical. When it has a carboxy group, alicycle fellows or an aliphatic compound is preferred.

A desirable addition of these auxilytic compound is 2 – 50 mass % to resin of the (B) ingredient, or resin of the (D) ingredient, and is 5 – 30 mass % still more preferably. Below 50 mass % is preferred in respect of development residue and pattern modification to the time of development.

[0220]

Such a with a molecular weight of 1000 or less phenolic compound can refer to a method given in JP,4-122938,A, JP,2-28531,A, United States patent 4916210th, and European patent the 219294th grade, and can compound it easily in a person skilled in the art, for example.

As an example of alicycle fellows who have a carboxyl group, or an aliphatic compound, cholic acid, Although a carboxylic acid derivative, an adamantane-carboxylic-acid

derivative, adamantane dicarboxylic acid, cyclohexane carboxylic acid, cyclohexanedicarboxylic acid, etc. which have the steroid structure of deoxycholic acid, lithocholic acid, etc. are mentioned, it is not limited to these.

[0221]

In this invention, other surface-active agents other than the above-mentioned (G) fluorine system and/or a silicon system surface-active agent can also be added. Specifically Polyoxyethylene alkyl ether and polyoxyethylene alkyl aryl ether. The Nonion system surface-active agents, such as polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymer, sorbitan aliphatic series ester species, and polyoxyethylene sorbitan aliphatic series ester species, can be mentioned.

It may add independently and these surface-active agents can also be added in some combination.

[0222]

<< directions-for-use >>

a photosensitive composition of this invention — the above-mentioned ingredient — a predetermined organic solvent — it dissolves in said partially aromatic solvent preferably, and applies and uses on a predetermined base material as follows.

For example, a photosensitive composition is applied with suitable coating methods, such as a spinner and a coating machine, on a substrate (example: silicon / diacid-ized silicon covering) which is used for manufacture of a precision integrated circuit device.

It irradiates with active light and radiation through a predetermined mask after spreading, and negatives are developed by performing bake. A good pattern can be obtained if it does in this way. Although infrared light, visible light, ultraviolet radiation, far ultraviolet light, X-rays, an electron beam, etc. can be mentioned as active light and radiation, More preferably 250 nm or less on far ultraviolet light with a wavelength of 220 nm or less and a concrete target. It is a KrF excimer laser (248 nm), an ArF excimer laser (193 nm), F₂ excimer laser (157 nm), X-rays, an electron beam, etc., and an ArF excimer laser and F₂ excimer laser are the most preferred.

[0223]

In a developing process, an alkali developing solution is used as follows. As an alkali developing solution of a resist composition, sodium hydroxide, a potassium hydrate, Inorganic alkali, such as sodium carbonate, a sodium silicate, metasilicic acid sodium, and an ammonia solution. Primary amines, such as ethylamine and n-propylamine, diethylamine, Tertiary amines, such as secondary amines, such as di-n-butylamine, triethylamine, and methyldiethylamine. Alcohol amines, such as dimethylethanolamine

and triethanolamine. Alkaline aqueous solutions, such as cyclic amines, such as quarternary ammonium salt, such as tetramethylammonium hydroxide and tetraethylammoniumhydroxide, pyrrole, and PIHERIJIN, can be used.

Alcohols and a surface-active agent can also be used for the above-mentioned alkali developing solution, carrying out adequate amount addition.

Alkali concentration of an alkali developing solution is usually 0.1 to 20 mass %.

The pH of an alkali developing solution is usually 10.0–15.0.

[0224]

[Example]

Hereafter, although an example explains this invention still in detail, thereby, the contents of this invention are not limited.

[0225]

<The synthetic example of a compound (A)>

Composition of a compound (I-1)

28.4 g of diphosphorus pentaoxide was dissolved in 284 g of methanesulfonic acid, 40.5 g of diphenyl sulfoxide and 4-phenylbenzoic acid 43.6g were added to this, and it was made to react at 50 ** for 12 hours. After radiational cooling, after removing the granular material which filled the ice 3L with reaction mixture, and deposited, the ethyl acetate 1L washed the aqueous phase twice. When the solution of 332 g of potassium iodide was added to the aqueous phase, oil precipitated. The oil obtained by removing the upper water by a decantation was dissolved in 500 ml of acetone. If this is added to the ethyl acetate 4L, the granular material has deposited. When this was ****(ed) and it dried, 17.5g of iodides of the cation of a compound (I-1) were obtained. This iodide 15.3g was dissolved in 250 ml of methanol, the silver oxide 7.3g was added to this, and it stirred for 3 hours. After removing a silver compound by filtration, the 10 ml of chloride and potassium 10.7g nonafluorobutanesulfonate was added to the filtrate. Ethyl acetate was added to reaction mixture, the insoluble matter was removed by filtration, and the ethyl acetate solution was rinsed. Concentration of the organic phase obtained 15.4g of compounds (I-1).

[0226]

Composition of a compound (I-2)

8.5 g of diphosphorus pentaoxide was dissolved in 85 g of methanesulfonic acid, 13.8 g of p-tolyl sulfoxides and 2-methoxypheny acetic acid 11g were added to this, and it was made to react at 50 ** for 5 hours. 500 ml of ice was filled with reaction mixture after radiational cooling, and 500 ml of ethyl acetate washed the aqueous phase twice. The solution of 100 g of potassium iodide was added to the aqueous phase.

Chloroform extracted this, and if the rough product which may have had the organic phase condensed is dissolved in acetone and this is added to ethyl acetate / hexane (1/1) 2.5L, the granular material has deposited. iodide 7.5g When this was ****(ed) and it dried, the cation of the compound (I-2) was obtained. This iodide 5.0g was dissolved in 100 ml of acetonitrile / water (2/1), the silver acetate 1.8g was added to this, and it stirred for 30 minutes. After removing a silver compound by filtration, what dissolved the potassium 3.6g nonafluorobutanesulfonate in 100 ml of acetonitrile / water (2/1) was added. After condensing reaction mixture, add ethyl acetate to this and it was made to dissolve in it, and the ethyl acetate solution was washed 3 times with water. Concentration of the organic phase obtained 5.3g of compounds (I-2).

[0227]

<Composition of resin (B)>

Synthetic example 1 Composition of resin (1) (side chain type)

2-ethyl-2-adamantyl methacrylate and butyrolactone methacrylate were taught at 55/45 of a rate, it dissolved in methyl-ethyl-ketone/tetrahydrofuran =5/5, and solution 100mL of 20% of solids concentration was prepared. this solution — the Wako Pure Chem make V-65 — 2-mol% — in addition, this was dropped at methyl-ethyl-ketone 10mL heated at 60 ** over 4 hours under a nitrogen atmosphere. after the end of dropping, and reaction mixture — 4-hour heating — again — V-65 — 1-mol% — it added and stirred for 4 hours. Reaction mixture was cooled to the room temperature after ending reaction, and resin (1) which is crystallization and the white powder which deposited was collected to the mixed solvent 3L of distilled water / ISO propyl alcohol =1/1.

The polymer composition ratio for which it asked from C¹³NMR was 46/54. The average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 10700.

[0228]

Resin (2) – (12) and (26) – (31) was compounded like the above-mentioned synthetic example 1.

[0229]

Synthetic example 2 Composition of resin (13) (main chain type)

Norbornene carboxylic acid t butylester, norbornene carboxylic acid butyrolactone ester, a maleic anhydride (mole ratio 40/10/50), and THF (reaction temperature 60 mass %) were taught to the separable flask, and it heated at 60 ** under the nitrogen air current. the place in which reaction temperature was stabilized — the Wako Pure Chem radical initiator V-601 — 2-mol% — the reaction was made to start in addition

It heated for 12 hours. After diluting the obtained reaction mixture with a tetrahydrofuran twice, it supplied to the mixed solution of hexane/isopropyl alcohol =1/1, and white powder was deposited. Filtration extraction of the depositing granular material was carried out, and resin (13) which is desiccation and an object was obtained.

When the molecular weight analysis by GPC of the obtained resin (13) was tried, it was 8300 (mass average) in polystyrene conversion. It checked that the mole ratios of the norbornene carboxylic acid t butylester / norbornene carboxylic acid butyrolactone ester / maleic anhydride repeating unit of resin (1) were 42/8/50 from the NMR spectrum.

[0230]

Resin (14) – (19) was compounded like the synthetic example 2.

[0231]

Synthetic example 3 Composition of resin (20) (hybrid type)

Norbornene, a maleic anhydride, t butyl acrylate, and 2-methylcyclohexyl 2-propylacrylate were taught to the reaction vessel by the mole ratio 35/35/20/10, it dissolved in the tetrahydrofuran, and the solution of 60% of solid content was prepared. This was heated at 65 °C under the nitrogen air current. the place in which reaction temperature was stabilized — the Wako Pure Chem radical initiator V-601 — 1-mol% — the reaction was made to start in addition After heating for 8 hours and diluting a reaction mixture with a tetrahydrofuran twice, it supplied to the hexane of the 5 time capacity of reaction mixed liquor, and white powder was deposited. Filtration extraction of the depositing granular material was carried out, this was dissolved in methyl ethyl ketone, and resin (20) which is separation, desiccation, and an object about the white powder which reprecipitated and deposited in hexane / t-butylmethyl ether =1/1 mixed solvent of 5 time capacity was obtained.

When the molecular weight analysis by GPC of the obtained resin (20) was tried, it was 12100 (mass average) in polystyrene conversion. The presentations of resin (1) were 32/39/19/10 in the mole ratio from the NMR spectrum about the norbornene / maleic anhydride / t butyl acrylate / 2-methylcyclohexyl 2-propylacrylate of this invention.

[0232]

Resin (21) – (25) was compounded like the synthetic example 3.

[0233]

Hereafter, the structure and the molecular weight of resin (1) – (31) are shown.

[0234]

[Formula 43]

[0235]
[Formula 44]

[0236]
[Formula 45]

[0237]
[Formula 46]

[0238]
[Formula 47]

[0239]
[Formula 48]

[0240]
<Fluorine group content resin>
Hereafter, the fluorine group content resin (FII-1) used in the example and structure – (FII-40) are shown.
Fluorine group content resin (FII-1), weight average molecular weight – (FII-40) are shown in the following tables 1-2.

[0241]
[Formula 49]

[0242]
[Formula 50]

[0243]
[Formula 51]

[0244]
[Formula 52]

[0245]
[Table 1]

[0246]
[Table 2]

[0247]
[Examples 1–25 and the comparative example 1]

<Resist preparation>

The ingredient shown in the following table 3 was dissolved in the solvent, the solution of solids concentration 12 mass % was adjusted, this was filtered with the 0.1-micrometer polytetrafluoroethylene filter or the polyethylene filter, and the positive-resist solution was prepared. The following method estimated the prepared positive-resist solution, and the result was shown in Table 3.

[0248]

The cable address in each table is [the following and] as follows. Resin other than the following and an acid generator are illustrated previously. The ratio at the time of using two or more resin or solvents in each table is a mass ratio.

[0249]

[Acid generator]

TPSN; triphenylsulfonium NONAFURORO butane sulfonate

[0250]

[Basic compound]

DBN;1,5-diazabicyclo [4.3.0] non-5-ene

TPI;2,4,5-triphenylimidazole

TPSA; triphenylsulfonium acetate

HEP;N-hydroxyethyl piperidine

DIA;2,6-diisopropylaniline

DCMA; dicyclohexyl methylamine

tPA; tripentylamine

TOA; tri-n-octyl amine

HAP; hydroxyantipyrin

TBAH; tetrabutylammonium hydroxide

TMEA; tris(methoxy ethoxyethyl) amine

PEA;N-phenyldiethanolamine

[0251]

[Surface-active agent]

W-1; megger fuck F176 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) (fluorine system)

W-2; megger fuck R08 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)

(Fluoride and silicon system)

W-3; polysiloxane polymer KP-341 (made by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)

(Silicon system)

W-4; Troysol S-366 (made in Troy Chemical)

[0252]

[Solvent]

A1; propylene-glycol-methyl-ether acetate

A2;2-heptanone

A3; ethyl ethoxy propionate

A4; gamma-butyrolactone

A5; cyclohexanone

B1; propylene glycol methyl ether

B-2; ethyl lactate

[0253]

[Lysis inhibition agent]

LCB; lithocholic acid t-butyl

[0254]

<Resist evaluation>

[PEB temperature dependence]

Product ARC[made by introduction Brewer Science]-29A-8 [78-nm] is applied on a silicon wafer using a spin coater, After drying, apply the positive type photosensitive composition obtained on it, and at 120 °C The desiccation during 90 seconds, A 200-nm positive-resist film is produced and it is an ArF excimer laser (the wavelength of 193 nm) to it. It exposed by the ArF stepper by ISI of NA=0.6, heating was immediately performed for 90 seconds at 120 °C after exposure, it rinsed with development and distilled water in the tetramethylammonium hydroxide solution of 2.38 mass %, and the resist pattern profile was obtained.

Thus, the resist pattern of the obtained silicon wafer was observed by SEM, and resist was evaluated as follows.

With the light exposure reproduced to 130 nm, a mask-sizes 180nm isolated contact hole. A mask-sizes 180nm isolated contact whole pattern is exposed, Afterbaking temperature is received, after making into an optimum light exposure the light exposure reproduced to isolated contact hole mask-sizes 180nm 130nm at the afterbaking temperature of 120 °C and then exposing by an optimum light exposure, +Afterbaking was performed at two temperature, 2 °C and -2 °C (122 °C, 118 °C), the length of the contact whole pattern obtained respectively was measured, and those path L_1 and L_2 were calculated. PEB temperature dependence was defined as change of the path per 1 °C of PEB temperature changes, and it computed by the following formula.

PEB temperature dependence (nm/°C) = $|L_1 - L_2| / 4$

[0255]

[Table 3]

[0256]

[Examples 26-28 and the comparative example 2]

(1) Formation of a lower layer resist layer

Spin coater Mark8 by Tokyo Electron, Ltd. was used for a 6-inch silicon wafer, FHi-028DD resist (resist for Fuji Photo Film Olin Corp. make i lines) was applied to it, bake was carried out for 90 seconds and 90 °C of homogeneous membrane of 0.55 micrometer of thickness was obtained.

This was heated for 3 minutes 200 °C, and the lower layer resist layer of 0.40 micrometer of thickness was made to form.

[0257]

(2) Formation of an upper resist layer

The ingredient shown in the following table 4 was dissolved in the solvent, the solution of solids concentration 11 mass % was prepared, microfiltration was carried out with the membrane filter with a caliber of 0.1 micrometer, and the upper resist composition was prepared.

The upper resist composition is similarly applied on a lower layer resist layer, it heated for 90 seconds and 130 °C of upper resist layers of 0.20 micrometer of thickness were made to form.

[0258]

(3) Resist evaluation

In this way, it exposed, loading the ArF excimer stepper 9300 by ISI with a resolution mask, and changing a light exposure to the obtained wafer.

Subsequently, after heating for 90 seconds, negatives were developed for 60 seconds with the tetrahydro ammonium hydroxide developing solution (2.38 mass %), it rinsed and dried with distilled water, and 120 °C of upper layer patterns were obtained.

Thus, the resist pattern of the obtained silicon wafer was observed by SEM, and resist was evaluated as follows.

With the light exposure reproduced to 130 nm, a mask-sizes 180nm isolated contact hole. A mask-sizes 180nm isolated contact whole pattern is exposed, Afterbaking temperature is received, after making into an optimum light exposure the light exposure reproduced to isolated contact hole mask-sizes 180nm 130nm at the afterbaking temperature of 120 °C and then exposing by an optimum light exposure, +Afterbaking was performed at two temperature, 2 °C and -2 °C (122 °C, 118 °C), the length of the contact whole pattern obtained respectively was measured, and those path L_1 and L_2 were calculated. PEB temperature dependence was defined as change of the path per 1 °C of PEB temperature changes, and it computed by the following formula.

PEB temperature dependence (nm/°C) = $|L_1 - L_2| / 4$

The result was shown in Table 4.

[0259]

[Table 4]

[0260]

resin (SI-1) – (SI-3) in Table 4 gets with following one -- it is .

[0261]

[Formula 53]

[0262]

[Examples 29–48 and the comparative example 3]

<Resist preparation>

The ingredient shown in the following table 5 was dissolved in the solvent, this was filtered with a 0.1-micrometer polytetrafluoroethylene filter, and the positive-resist solution was prepared.

[0263]

<Resist evaluation>

By the spin coater, stoving of each positive-resist solution was carried out for 90 seconds and with a vacuum adhesion type hot plate at 120 ** by applying to the silicon wafer which performed hexamethyldisilazane treatment, and the resist film of 100 nm of thickness was obtained.

To the obtained resist film, it exposed using 157-nm laser exposure and dissolution behavior analysis device VUVES-4500 (made by Litho Tech Japan Corp.), and heated with the hot plate for 90 seconds at 120 ** immediately after exposure. Negatives were developed for 60 seconds in 2.38 mass % tetramethylammonium hydroxide solution, it rinsed with pure water, and the sample wafer was obtained. The light exposure (sensitivity) D1 which a large pattern resolves about these was calculated. The light exposure (sensitivity) D2 which performs same operation and a large pattern resolves was calculated except having heated for 90 seconds at 125 ** immediately after exposure. It asked for the rate of a sensitivity change by afterbaking temperature (PEB temperature) change by the following formulas. The performance change by an afterbaking temperature change is so small that an absolute value is

small.

Rate of a sensitivity change $= \frac{(D1-D2)}{D1} \times 100$

D1

The result was shown in Table 5.

[0264]

[Table 5]

[0265]

It turns out that the positive resist composition of this invention has small PEB temperature dependence, and a pattern profile is better than Tables 3–5.

[0266]

In the above-mentioned example, although ArF excimer laser light and F₂ excimer laser beam were used as active light, the result with the same said of the case of KrF excimer laser light and exposure by an electron beam was obtained.

It is thought that the photosensitive composition of this invention demonstrates an effect with the same said of EUV light.

[0267]

[Effect of the Invention]

By this invention, PEB temperature dependence is small and a pattern profile can provide a good photosensitive composition.

CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette] Printing of amendment by regulation of 2 of Article 17 of Patent Law

[Section classification] The 2nd classification of the part VI gate

[Publication date] June 15, Heisei 18 (2006.6.15)

[Publication No.] JP,2004–361577,A (P2004–361577A)

[Date of Publication] December 24, Heisei 16 (2004.12.24)

[Annual volume number] Public presentation / registration gazette 2004–050

[Application number] Application for patent 2003–158303 (P2003–158303)

[International Patent Classification]

G03F 7/039 (2006. 01

G03F 7/004 (2006. 01

H01L 21/027 (2006. 01)

[FI]

G03F 7/039 601

G03F 7/004 503 A

H01L 21/30 502 R

[Written amendment]

[Filing date]April 20, Heisei 18 (2006.4.20)

[Amendment 1]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]Claim

[Method of Amendment]Change

[The contents of amendment]

[Claim(s)]

[Claim 1](A) A photosensitive composition containing resin in which it decomposes by operation of acid which has at least one sort of a compound which generates acid by the exposure of active light or radiation, an acetal group of (B) acidolysis nature, and the 3rd class ester group which have a carboxyl group, and solubility in inside of an alkali developing solution increases.

[Claim 2]The photosensitive composition according to claim 1, wherein a compound (A) is a sulfonium salt compound.

[Claim 3]The photosensitive composition according to claim 1 or 2, wherein resin (B) is resin which has the cycloparaffin structure of a monocycle or many rings.

[Claim 4]The photosensitive composition according to any one of claims 1 to 3, wherein resin (B) is resin which has a fluorine atom in a main chain or a side chain.

[Claim 5]A pattern formation method forming a photosensitive film with the photosensitive composition according to any one of claims 1 to 4, and exposing and developing the photosensitive film concerned.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-361577

(P2004-361577A)

(43) 公開日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int.Cl.⁷

F 1

テーマコード (参考)

G 0 3 F 7/039

G 0 3 F 7/039

G 0 1

2 H 0 2 5

G 0 3 F 7/004

G 0 3 F 7/004

5 0 3 A

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 69 頁)

(21) 出願番号 特願2003-158303 (P2003-158303)

(22) 出願日 平成15年6月3日 (2003.6.3)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平

(74) 代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(74) 代理人 100108589

弁理士 市川 利光

(74) 代理人 100115107

弁理士 高松 猛

(74) 代理人 100090343

弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性組成物

(57) 【要約】

【課題】 250nm以下、特にArFエキシマレーザー光(193nm)、F₂エキシマレーザー光(157nm)の露光波長においてPEB温度依存性が小さく良好な感光性組成物を提供することにある。

【解決手段】 (A)カルボキシ基を有する、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物及び(B)酸分解性のアセタール基及び3級エステル基の少なくとも1種を有する酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂を含有する感光性組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) カルボキシル基を有する、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物及び (B) 酸分解性のアセタール基及び 3 級エステル基の少なくとも 1 種を有する酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂を含有する感光性組成物。

【請求項 2】

化合物 (A) がスルホニウム塩化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性組成物。

【請求項 3】

樹脂 (B) が、単環または多環の脂環炭化水素構造を有する樹脂であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の感光性組成物。 10

【請求項 4】

樹脂 (B) が、主鎖または側鎖にフッ素原子を有する樹脂であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、IC 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトリソグラフィケーション工程等に使用される感光性組成物に関するものである。

20

【0002】

【従来の技術】

上記感光性組成物は、活性光線又は放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料として使用される。このような感光性組成物に於いて、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する種々の酸発生剤が提案されている。

【0003】

特許文献 1 (WO 02 / 1296) は、保護基を有する樹脂と水溶性置換基を有するスルホニウム塩を用いた化学増幅レジスト組成物が記載されている。

【0004】

30

しかしながら、未だ不十分な点が多く、種々の改善が望まれている。例えば、口径が大きいウエハーを使用する場合、露光後のホットプレートなどによる加熱 (PEB) における温度のばらつきが、得られるパターンに影響を及ぼすことがわかってきており、良好なプロファイルとともに、このような PEB 温度依存性を改善することが望まれている。

【0005】

【特許文献 1】

国際特許公開 02 / 1296 号パンフレット

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、250nm 以下、特に ArF エキシマレーザー光 (193nm)、F₂ エキシマレーザー光 (157nm) の露光波長において PEB 温度依存性が小さく良好な感光性組成物を提供することにある。 40

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

【0008】

(1) (A) カルボキシル基を有する、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物及び (B) 酸分解性のアセタール基及び 3 級エステル基の少なくとも 1 種を有する酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂を含有する感光性組成物。

50

【0009】

(2) 化合物 (A) がスルホニウム塩化合物であることを特徴とする上記 (1) に記載の感光性組成物。

(3) 樹脂 (B) が、単環または多環の脂環炭化水素構造を有する樹脂であることを特徴とする上記 (1) 又は (2) に記載の感光性組成物。

(4) 樹脂 (B) が、主鎖または側鎖にフッ素原子を有する樹脂であることを特徴とする上記 (1) ～ (3) のいずれかに記載の感光性組成物。

【0010】

以下、更に、本発明の好ましい実施の態様を挙げる。

【0011】

(5) (B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂が、ヘキサフロロイソプロパノール構造を有することを特徴とする上記 (4) に記載のポジ型感光性組成物。

【0012】

(6) (B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂が、ヒドロキシシスチレン構造単位を有することを特徴とする上記 (1) 又は (2) に記載のポジ型感光性組成物。

【0013】

(7) (B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂が、更に、ラクトン構造を有する繰り返し単位を有することを特徴とする上記 (3) に記載のポジ型感光性組成物。

【0014】

(8) (B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂が、シリコン原子を含有する樹脂であることを特徴とする上記 (1) 又は (2) に記載のポジ型感光性組成物。

(9) 更に、(C) 酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が增大する、分子量 3000 以下の溶解阻止化合物を含有することを特徴とする上記 (1) ～ (8) のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【0015】

(10) 更に、(F) 塩基性化合物及び／又は (G) フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする (1) ～ (9) のいずれかに記載の感光性組成物。

【0016】

(11) (F) 塩基性化合物が、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造及びピリジン構造から選ばれる構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体又は水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体であることを特徴とする (10) に記載の感光性組成物。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

尚、本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

【0018】

本発明の感光性組成物としては、ポジ型感光性組成物、好ましくはポジ型レジスト組成物が挙げられる。

ポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (A) 及び酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂 (B) を含有し、必要に応じて更に酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が增大する、分子

10

20

30

40

50

量 3 0 0 0 以下の溶解阻止化合物 (C) を含有する。

以下、本発明について詳細に説明する。

【 0 0 1 9 】

〔 1 〕 (A) カルボキシル基を有する、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明において使用する、カルボキシル基を有する活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物 (A) は、パターン形成のための露光に使用される赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光 (好ましくは 2 5 0 n m 以下、より好ましくは 2 2 0 n m 以下の波長の遠紫外光、具体的には、K r F エキシマレーザー (2 4 8 n m)、A r F エキシマレーザー (1 9 3 n m)、F₂ エキシマレーザー (1 5 7 n m)、E U V (1 3 n m)、X 線、電子線等の活性光線又は放射線により酸を発生する化合物である。

10

【 0 0 2 0 】

本発明において使用される化合物 (A) としては、例えば、少なくとも 1 つのカルボキシル基を有する、スルホニウム塩化合物、ヨードニウム塩化合物、ビス (スルホニル) ジアゾメタン化合物、イミドスルホネート化合物、オキシムスルホネート化合物、ニトロベンジルスルホネート化合物があげられる。特に好ましくはスルホニウム塩である。

化合物 (A) がアニオン部とカチオン部からなるとき、カチオン部がカルボキシル基を有することが好ましい。

化合物 (A) が有する一分子当たりのカルボキシル基の数は、1 ~ 3 が好ましく、1 又は 2 がより好ましい。

20

【 0 0 2 1 】

化合物 (A) は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

【 0 0 2 2 】

化合物 (A) の本発明の組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、0 . 1 ~ 2 0 質量 % が好ましく、より好ましくは 0 . 5 ~ 1 5 質量 %、更に好ましくは 1 . 0 ~ 1 0 質量 % である。

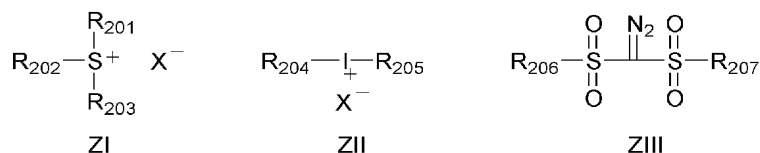
【 0 0 2 3 】

化合物 (A) としては、下記一般式 (Z I) ~ (Z V I) で表される化合物の任意の置換位置にカルボキシル基を含有する基を有する化合物が好ましい。より好ましくは下記一般式 (I) で表される化合物であり、更に好ましくは下記化合物 (Z 1 - 1) ~ (Z 1 - 3) の任意の置換位置にカルボキシル基を含有する基を有する化合物である。

30

【 0 0 2 4 】

【化 1】



【 0 0 2 5 】

上記一般式 (Z I) において、R₂₀₁、R₂₀₂ 及び R₂₀₃ は、各々独立に有機基を表す。

40

X⁻ は、非求核性アニオンを表し、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス (アルキルスルホニル) イミドアニオン、トリス (アルキルスルホニル) メチルアニオン等を挙げることができる。

非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これによりレジストの経時安定性が向上する。

スルホン酸アニオンとしては、例えば、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

50

カルボン酸アニオンとしては、例えば、アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

【0026】

アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基としては、好ましくは炭素数1～30のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。

10

アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基としては、好ましくは炭素数6～14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0027】

上記アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオンにおけるアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～5）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）等を挙げることができる。尚、アリール基、置換基が有するアリール部位及び環構造については、置換基としてさらにアルキル基（好ましくは炭素数1～12）を挙げることができる。

20

【0028】

アルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基としては、アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基と同様のものを挙げることができる。

アリールカルボン酸アニオンにおけるアリール基としては、アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基と同様のものを挙げることができる。

アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数6～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

30

【0029】

上記アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、アリール基及びアラルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アリールスルホン酸アニオンにおけると同様のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0030】

スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンを挙げることができる。

【0031】

ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチルアニオンにおけるアルキル基は、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができ、フッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

40

【0032】

その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げることができる。

【0033】

50

X^- の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の α 位がフッ素原子で置換されたアルカン
スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換されたアリールスルホ
ン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミド
アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドア
ニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、特に好ましくは炭素数 4～8 のパーフロロ
アルカンスルホン酸アニオン、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、最も好
ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン
、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3, 5-ビス（トリフロロメチル）ベンゼ
ンスルホン酸アニオンである。

【0034】

10

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基の炭素数は、一般的に 1～30、好まし
くは 1～20 である。

また、 $R_{201} \sim R_{203}$ のうち 2 つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原
子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでもよい。

$R_{201} \sim R_{203}$ の内の 2 つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、
ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基の具体例としては、後述する化合物（ Z
1-1）、（ Z 1-2）、（ Z 1-3）における対応する基を挙げることができる。

【0035】

尚、一般式（ Z I）で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式
（ Z I）で表される化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくともひとつが、一般式（ Z I）
で表されるもうひとつの化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくともひとつと結合した構造
を有する化合物であってもよい。

20

【0036】

一般式（ Z I I）及び（ Z I I I）中、 $R_{204} \sim R_{207}$ は、各々独立に、アリール基
又はアルキル基を表す。

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基は、置換基を有していてもよく、フェニル基、ナフチル
基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。

$R_{204} \sim R_{207}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、
置換基を有していてもよい。好ましいアルキル基として、炭素数 1～10 の直鎖又は分岐
アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素
数 3～10 の環状アルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を
挙げることができる。

30

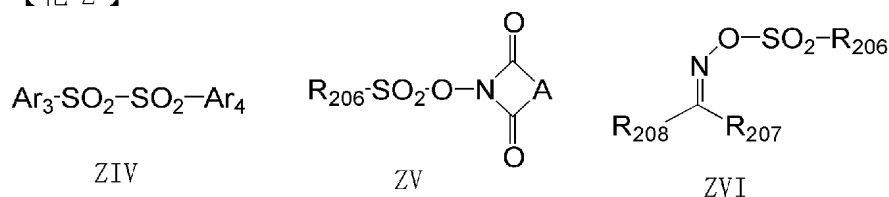
$R_{204} \sim R_{207}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、アリール基（例えば炭
素数 6～15）、アルコキシ基（例えば炭素数 1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェ
ニルチオ基等を挙げることができる。尚、アリール基については、置換基として更にアル
キル基（例えば炭素数 1～15）を挙げることができる。

一般式（ Z I I）における X^- は、非求核性アニオンを表し、一般式（ Z I）に於ける X^-
の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0037】

40

【化 2】



【0038】

一般式（ Z I V）～（ Z V I）中、 Ar_3 及び Ar_4 は、各々独立に、アリール基を表す
。

50

R_{206} は、アルキル基又はアリール基を表す。

R_{207} 及び R_{208} は、各々独立に、アルキル基、アリール基、シアノ基又はハロアルキル基を表す。

A は、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

Ar_3 、 Ar_4 、 R_{206} 、 R_{207} 及び R_{208} としてのアリール基は、置換基を有していてもよく、 $R_{204} \sim R_{207}$ としてのアリール基と同様のものが挙げられる。

R_{206} 、 R_{207} 及び R_{208} としてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、 $R_{204} \sim R_{207}$ としてのアルキル基と同様のものが挙げられる。

R_{207} 及び R_{208} としてのハロアルキル基は、上記アルキル基にハロゲン原子が置換したものを挙げるができる。

10

A としてのアルキレン基は、置換基を有していてもよく、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数 1～8 個のものが挙げられる。

アルケニレン基は、置換基を有していてもよく、好ましくはエテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数 2～6 個のものが挙げられる。

アリーレン基は、置換基を有していてもよく、好ましくはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数 6～15 個のものが挙げられる。

置換基としては、 $R_{204} \sim R_{207}$ が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

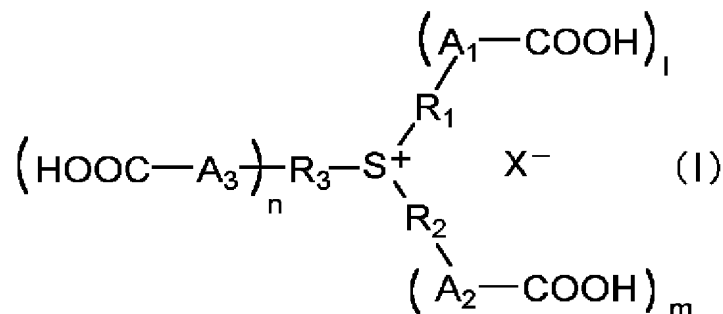
20

【0039】

化合物 (A) として、より好ましくは下記一般式で表される化合物である。

【0040】

【化3】



30

【0041】

R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々独立に、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

R_1 、 R_2 及び R_3 の内の二つが結合して環形成してもよい。

A_1 、 A_2 及び A_3 は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

1、m 及び n は、各々独立に、0～3 の整数を表す。但し、 $1+m+n$ は 1 以上である。

X^- はアニオンを表す。

【0042】

尚、一般式 (I) において、例えば、 $-R_1-(A_1-COOH)_1$ は、 R_1 としての 1 価の基に、1 個の $-(A_1-COOH)$ 基が置換していることを意味する。

40

【0043】

R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々独立に、好ましくは、アリール基、オキソアルキル基又はアリールカルボニルメチル基、更に好ましくはフェニル基である。

R_1 、 R_2 及び R_3 としてのアルキル基、アリール基又はアラルキル基が有してもよい好ましい置換基としては、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、アシル基、アシルオキシ基又はハロゲン原子を挙げられる。

A_1 、 A_2 及び A_3 は、好ましくは、アリーレン基、鎖中にヘテロ原子を有してもよいアルキレン基、またはこれらの複数が単結合、エステル結合、エーテル結合、スルフィド結合、スルホキシド結合、アミド結合、ウレア結合で連結された基である。

50

【0044】

R_1 、 R_2 及び R_3 としてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、また直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、また、アルキレン鎖中にオキソ基を有していてもよい。例えば、炭素数 1～20 のアルキル基、好ましくは、炭素数 1～12 の直鎖及び分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基）、炭素数 3～8 の環状アルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）を挙げることができる。

アリール基は、置換基を有していてもよく、炭素数 6～14 のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げることができ、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

アラルキル基としては、好ましくは炭素数 6～12 のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

10

【0045】

R_1 、 R_2 及び R_3 としての各基が有してもよい好ましい置換基としては、水酸基、アルキル基（好ましくは炭素数 1～20）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1～20）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2～20）、ニトロ基、シアノ基、アシル基（好ましくは炭素数 2～12）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数 2～12）又はハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）を挙げられる。

【0046】

A_1 、 A_2 及び A_3 は、好ましくは、アリーレン基、鎖中にヘテロ原子を有してもよいアルキレン基、またはこれらの複数が単結合、エステル結合、エーテル結合、スルフィド結合、スルホキシド結合、アミド結合、ウレア結合で連結された基である。

アルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数 1～8 個のものが挙げられる。

アリーレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数 6～15 個のものが挙げられる。

A_1 、 A_2 及び A_3 としての連結基の炭素数は、好ましくは 1～10 である。

20

【0047】

$l + m + n$ の合計は 1～3 であり、1 又は 2 が好ましい。

30

【0048】

X^- としてのアニオンは、例えば、上記一般式（Z I）及び（Z I I）における X^- としての非求核性アニオンを挙げることができる。

【0049】

一般式（I）における R_1 、 R_2 及び R_3 の好ましい組み合わせを以下に挙げる。

- $R_1 \sim R_3$ がすべてアリール基。
- $R_1 \sim R_3$ の 1 つ又は 2 つがアリール基で、他がアルキル基。
- R_1 が 2-アリール-2-オキソアルキル基であり、 R_2 及び R_3 がアルキル基又はアリール基。
- R_1 が 2-（直鎖、分岐、環状又は多環環状）アルキル-2-オキソアルキル基であり、 R_2 及び R_3 がアルキル基又はアリール基。
- R_1 が 2-オキソ（単環又は多環）環状アルキル基であり、 R_2 及び R_3 がアルキル基又はアリール基である。

40

また、a)～e) において、 $R_1 \sim R_3$ のうちの 2 つが結合して環を形成してもよい。

【0050】

特に好ましい化合物（A）として、特に好ましくは下記化合物（Z 1-1）、（Z 1-2）、及び（Z 1-3）が任意の置換位置にカルボキシ基を有する化合物を挙げることができる。

【0051】

50

化合物 (Z 1-1) は、上記一般式 (Z I) の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

アリールスルホニウム化合物は、 $R_{201} \sim R_{203}$ の全てがアリール基でもよいし、 $R_{201} \sim R_{203}$ の一部がアリール基で、残りがアルキル基でもよい。

アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物を挙げることができる。

アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。 10

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基は、炭素数1～15の直鎖、分岐又は環状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基は、アルキル基 (例えば炭素数1～15)、アリール基 (例えば炭素数6～14)、アルコキシ基 (例えば炭素数1～15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数1～12の直鎖、分岐又は環状アルキル基、炭素数1～12の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、最も好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4 20
のアルコキシ基である。置換基は、3つの $R_{201} \sim R_{203}$ のうちのいずれか1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また、 $R_{201} \sim R_{203}$ がアリール基の場合に、置換基はアリール基の *p*-位に置換していることが好ましい。

【0052】

化合物 (Z 1-2) は、式 (Z I) における $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す場合の化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。

$R_{201} \sim R_{203}$ としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数1～30、好ましくは炭素数1～20である。

$R_{201} \sim R_{203}$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖、分岐、環状2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、最も好ましくは直鎖、分岐2-オキソアルキル基である。 30

【0053】

$R_{201} \sim R_{203}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)、炭素数3～10の環状アルキル基 (シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基) を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ としての2-オキソアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。 40

$R_{201} \sim R_{203}$ としてのアルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～5のアルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基) を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基 (例えば炭素数1～5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

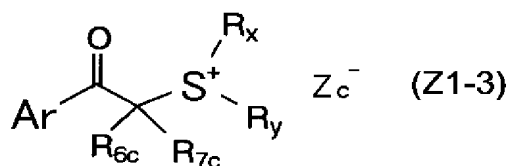
$R_{201} \sim R_{203}$ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでもよい。 $R_{201} \sim R_{203}$ の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基 (例えば、ブチレン基、ペンチレン基) を挙げることができる。 50

【 0 0 5 4 】

化合物（ Z 1 - 3 ）は、以下の一般式（ Z 1 - 3 ）で表される化合物である。

【 0 0 5 5 】

【化 4】



10

【 0 0 5 6 】

A r は、アリール基を表す。

R_{1c} ~ R_{5c} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。

R_{6c} 及び R_{7c} は、水素原子又はアルキル基を表す。

A r と R_{6c} とが結合して環形成をしてもよい。

R_x 及び R_y は、各々独立に、アルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリル基、又はビニル基を表す。

R_{1c} ~ R_{5c} 中のいずれか2つ以上、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

20

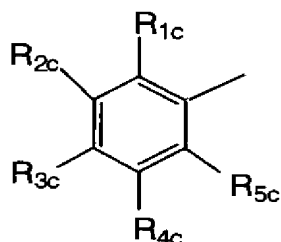
Z c⁻ は、非求核性アニオンを表し、一般式（ Z 1 ）に於ける X⁻ の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【 0 0 5 7 】

A r は、好ましくはフェニル基又はナフチル基であり、特に下記一般式で表される基が好ましい。

【 0 0 5 8 】

【化 5】



30

【 0 0 5 9 】

R_{1c} ~ R_{5c} としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ~ 20 個のアルキル基、好ましくは炭素数 1 ~ 12 個の直鎖及び分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基）、炭素数 3 ~ 8 個の環状アルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）を挙げることができる。

40

R_{1c} ~ R_{5c} としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、好ましくは、炭素数 1 ~ 5 の直鎖及び分岐アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基）、炭素数 3 ~ 8 の環状アルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基）を挙げることができる。

好ましくは R_{1c} ~ R_{5c} のうちいずれかが直鎖、分岐、環状アルキル基、又は直鎖、分岐、環状アルコキシ基であり、更に好ましくは R_{1c} から R_{5c} の炭素数の和が 2 ~ 15

50

である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

A_rとしてのナフチル基が有してもよい置換基としても、上記 R_{1c} ~ R_{5c} で表される置換基が好ましい。

【0060】

R_x 及び R_y としてのアルキル基は、R_{1c} ~ R_{5c} としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。

2-オキソアルキル基は、R_{1c} ~ R_{5c} としてのアルキル基の2位に >C=O を有する基を挙げることができる。

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、R_{1c} ~ R_{5c} としての 10
のアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。

R_x 及び R_y が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

【0061】

R_x 及び R_y は、好ましくは炭素数4個以上のアルキル基であり、より好ましくは6個以上、更に好ましくは8個以上のアルキル基である。

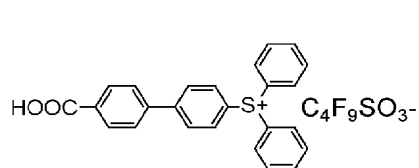
【0062】

以下に、化合物(A)の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

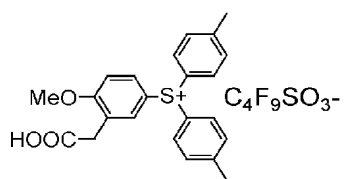
【0063】

20

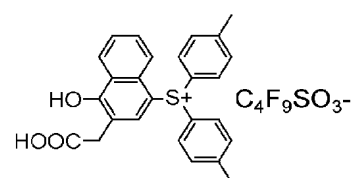
【化6】



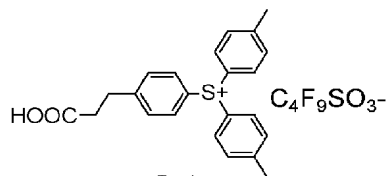
I-1



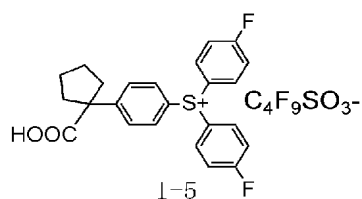
I-2



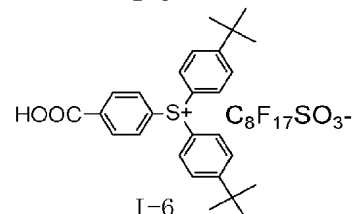
I-3



I-4

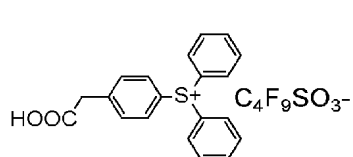


I-5

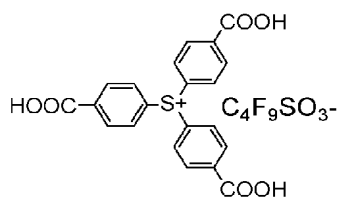


I-6

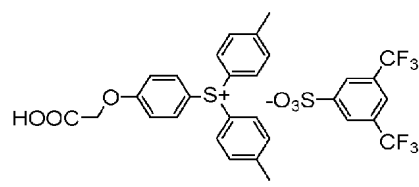
10



I-7

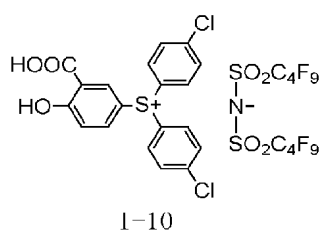


I-8

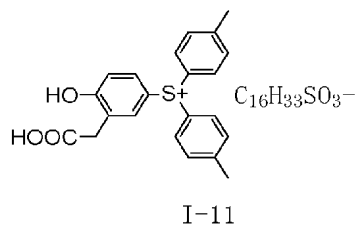


I-9

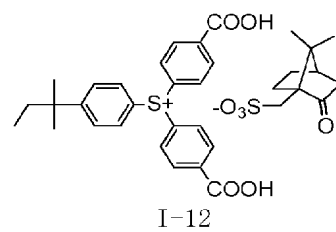
20



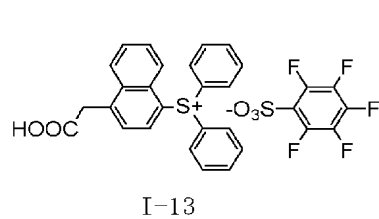
I-10



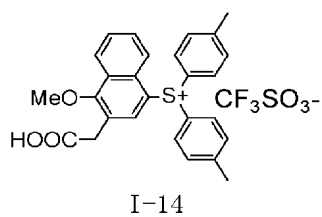
I-11



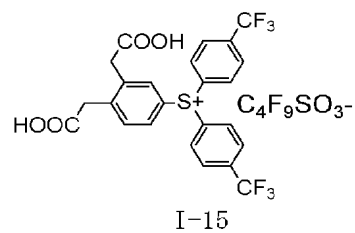
I-12



I-13

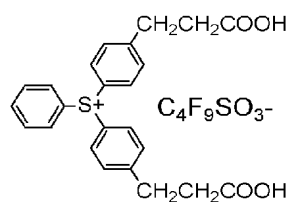


I-14

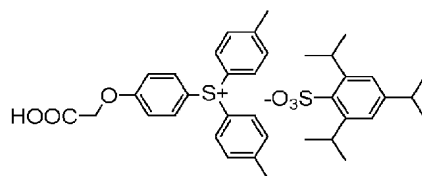


I-15

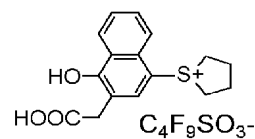
30



I-16



I-17

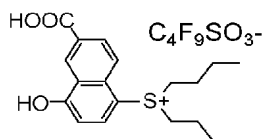


I-18

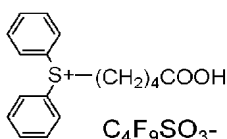
40

【 0 0 6 4 】

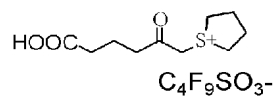
【 化 7 】



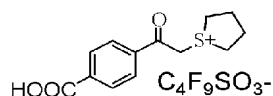
I-19



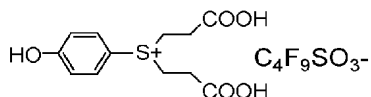
I-20



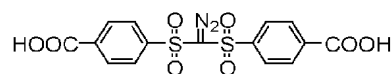
I-21



I-22

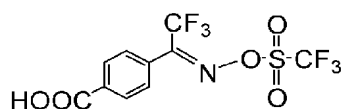


I-23

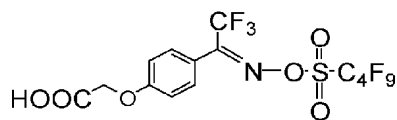


I-24

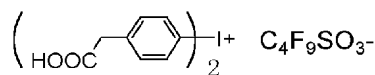
10



I-25



I-26



I-27

【0065】

(併用酸発生剤)

20

本発明においては、化合物（A）とともに、他の活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物（光酸発生剤）を併用してもよい。

併用する光酸発生剤の使用量は、モル比（化合物（A）／他の光酸発生剤）で、通常 100／0～1／99、好ましくは 100／0～5／95、更に好ましくは 100／0～20／100 である。

併用する他の光酸発生剤は、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0066】

30

たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、o-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

【0067】

また、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第 3,849,137 号、独国特許第 3914407 号、特開昭 63-26653 号、特開昭 55-164824 号、特開昭 62-69263 号、特開昭 63-146038 号、特開昭 63-163452 号、特開昭 62-153853 号、特開昭 63-146029 号等に記載の化合物を用いることができる。

40

【0068】

さらに米国特許第 3,779,778 号、欧州特許第 126,712 号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0069】

併用してもよい他の光酸発生剤として、好ましくはカルボキシル基を有さない上記一般式（Z1）～（ZVI）で表される化合物、より好ましくはカルボキシル基を有さない上記化合物（Z1～1）～（Z1-3）である。

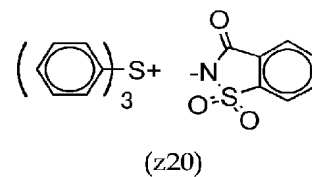
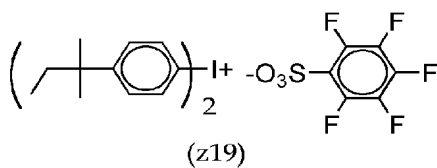
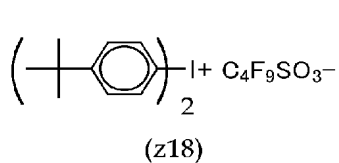
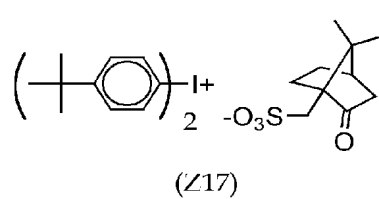
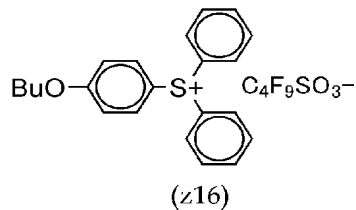
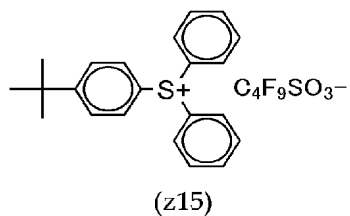
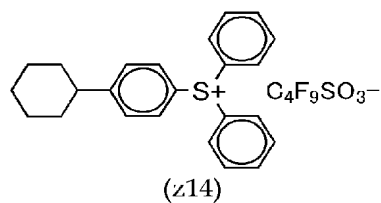
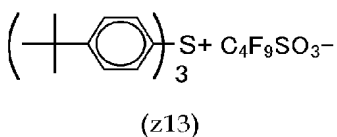
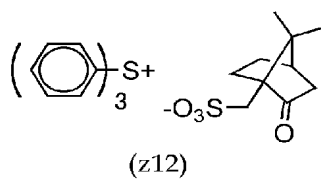
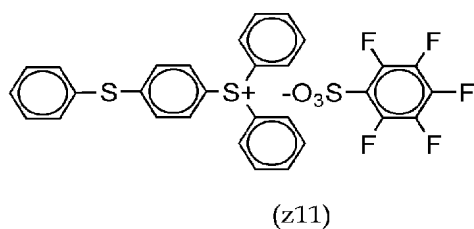
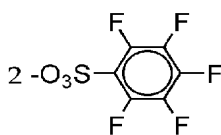
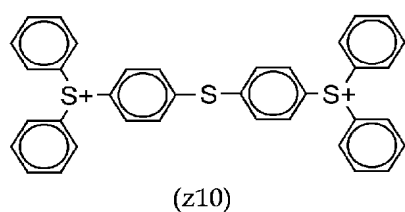
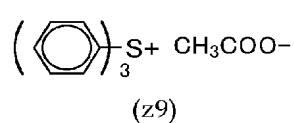
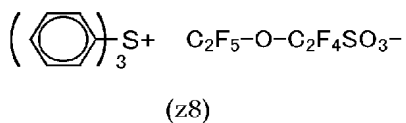
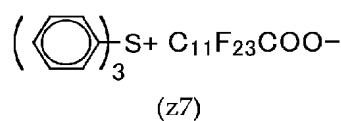
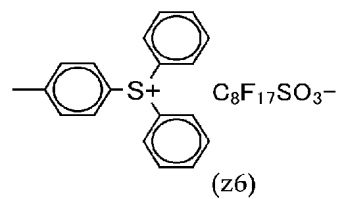
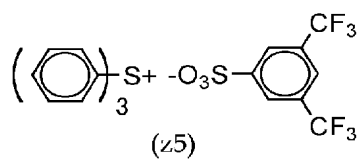
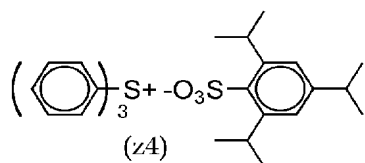
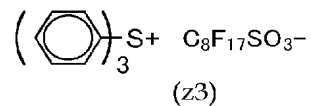
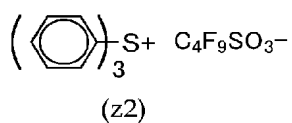
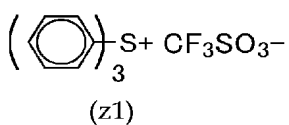
【0070】

併用してもよい他の光酸発生剤として、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

【0071】

50

【化 8】



【 0 0 7 2 】

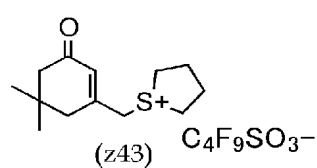
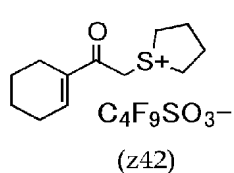
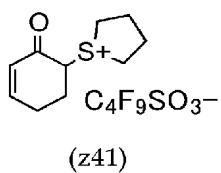
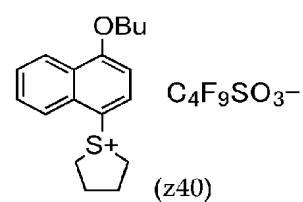
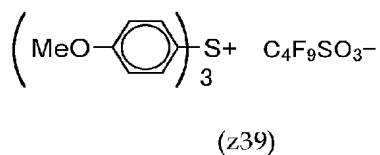
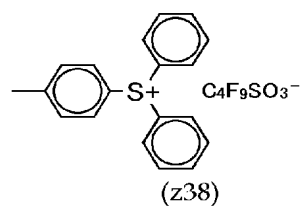
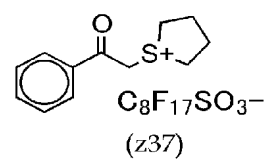
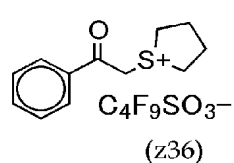
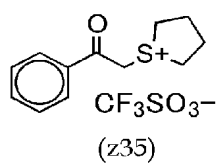
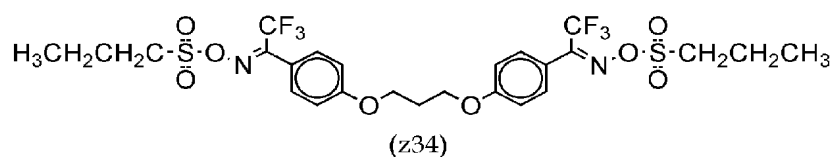
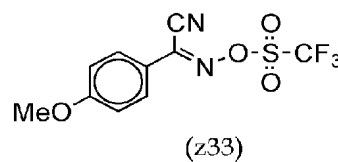
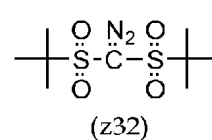
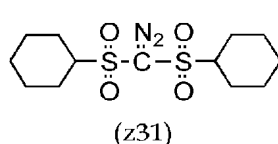
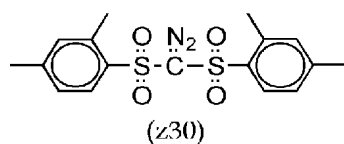
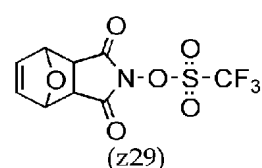
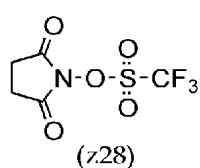
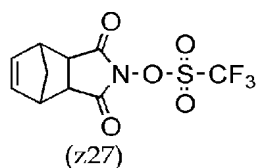
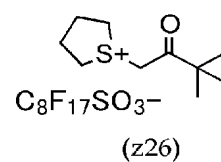
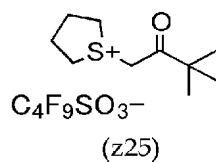
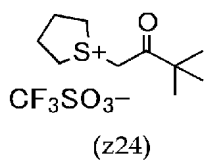
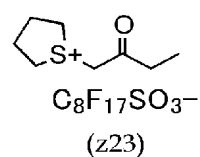
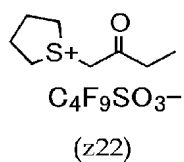
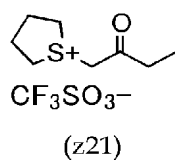
【化 9】

10

20

30

40



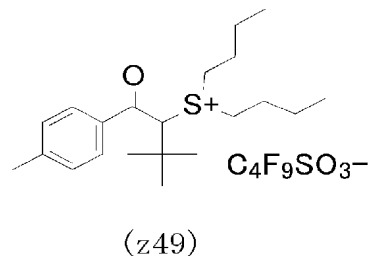
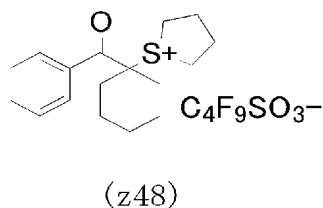
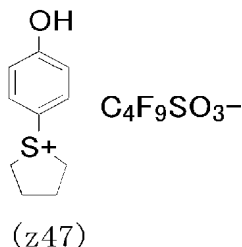
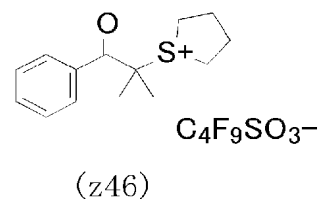
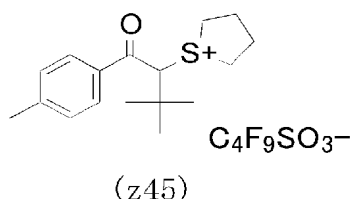
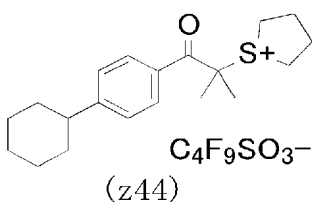
【 0 0 7 3 】
【 化 1 0 】

10

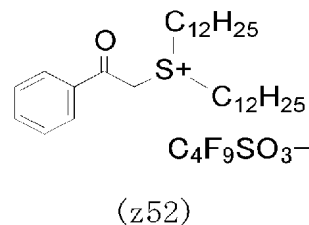
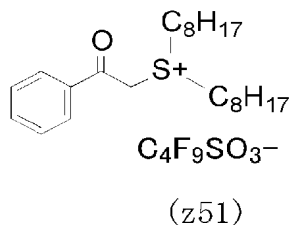
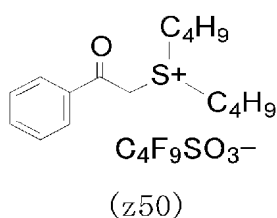
20

30

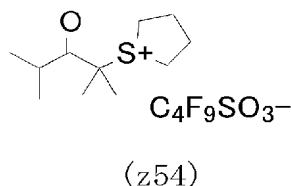
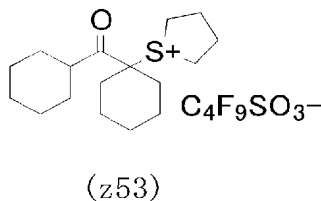
40



10



20



【 0 0 7 4 】

〔 2 〕 (B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂（以下、「(B) 成分」ともいう） 30

本発明のポジ型感光性組成物に用いられる酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

【 0 0 7 5 】

酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOH$ 基、 $-OH$ 基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

本発明においては、酸分解性基は、アセタール基又は 3 級エステル基である。

【 0 0 7 6 】

これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-OH$ もしくは $-COOH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

40

【 0 0 7 7 】

これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、 0.261 N テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ $TMAH$ ）で測定（ 23°C ）して $170\text{ A}/\text{秒}$ 以上のものが好ましい。特に好ましくは $330\text{ A}/\text{秒}$ 以上のものである（ A はオンGSTローム）。

このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、 o -, m -, p -ポリ（ヒドロキシスチレン）及びこれらの共重合体、水素化ポリ（ヒドロキシスチレン）、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ（ヒドロキシスチレン）、ポリ（ヒドロキシスチレン）の一部 50

、 α -アルキル化もしくは α -アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、水素化ノボラック樹脂等のヒドロキシスチレン構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂である。

【0078】

本発明に於ける好ましい酸分解性基を有する繰返し単位としては、例えば、 t -ブトキシカルボニルオキシスチレン、1-アルコキシエトキシスチレン、(メタ)アクリル酸3級アルキルエステル等を挙げることができる。

【0079】

本発明に用いられる(B)成分は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に記載されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

10

【0080】

本発明に使用される(B)成分の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0081】

p - t -ブトキシスチレン/ p -ヒドロキシスチレン共重合体、
 p -(t -ブトキシカルボニルオキシ)スチレン/ p -ヒドロキシスチレン共重合体、
 p -(t -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/ p -ヒドロキシスチレン共重合体、
4-(t -ブトキシカルボニルメチルオキシ)-3-メチルスチレン/4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン共重合体、
 p -(t -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/ p -ヒドロキシスチレン(10%水素添加物)共重合体、
 m -(t -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/ m -ヒドロキシスチレン共重合体、
 o -(t -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/ o -ヒドロキシスチレン共重合体、
 p -(クミルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/ p -ヒドロキシスチレン共重合体、
クミルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体、
4- t -ブトキシカルボニルメチルメタクリレート/マレイン酸ジメチル共重合体、
ベンジルメタクリレート/テトラヒドロピラニルメタクリレート、

20

30

【0082】

p -(t -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/ p -ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、
 p - t -ブトキシスチレン/ p -ヒドロキシスチレン/フマロニトリル共重合体、
 t -ブトキシスチレン/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、
スチレン/ N -(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド/ N -(4- t -ブトキシカルボニルオキシフェニル)マレイミド共重合体、
 p -ヒドロキシスチレン/ t -ブチルメタクリレート共重合体、
スチレン/ p -ヒドロキシスチレン/ t -ブチルメタクリレート共重合体、
 p -ヒドロキシスチレン/ t -ブチルアクリレート共重合体、
スチレン/ p -ヒドロキシスチレン/ t -ブチルアクリレート共重合体、
 p -(t -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/ p -ヒドロキシスチレン/ N -メチルマレイミド共重合体、
 t -ブチルメタクリレート/1-アダマンチルメチルメタクリレート共重合体、
 p -ヒドロキシスチレン/ t -ブチルアクリレート/ p -アセトキシスチレン共重合体、
 p -ヒドロキシスチレン/ t -ブチルアクリレート/ p -(t -ブトキシカルボニルオキシ)スチレン共重合体、

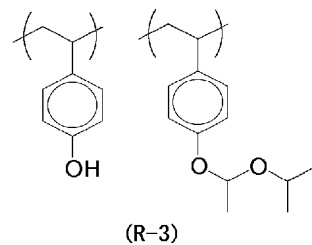
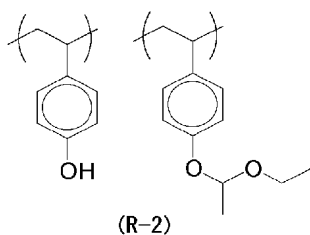
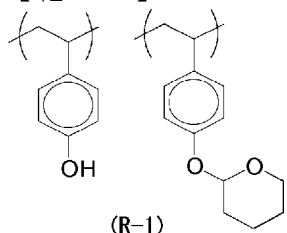
40

50

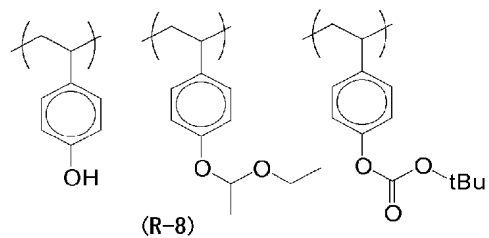
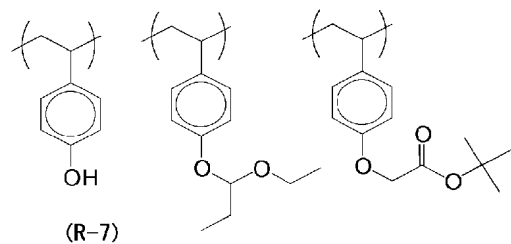
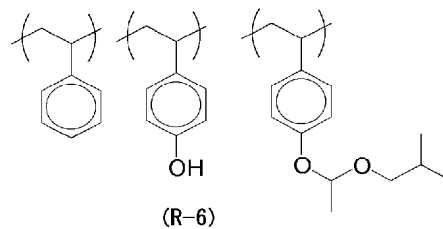
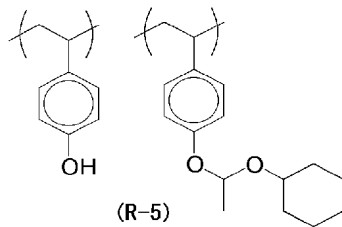
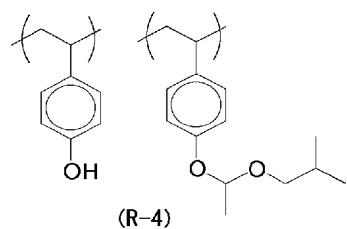
p-ヒドロキシスチレン／t-ブチルアクリレート／p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン共重合体、

【0083】

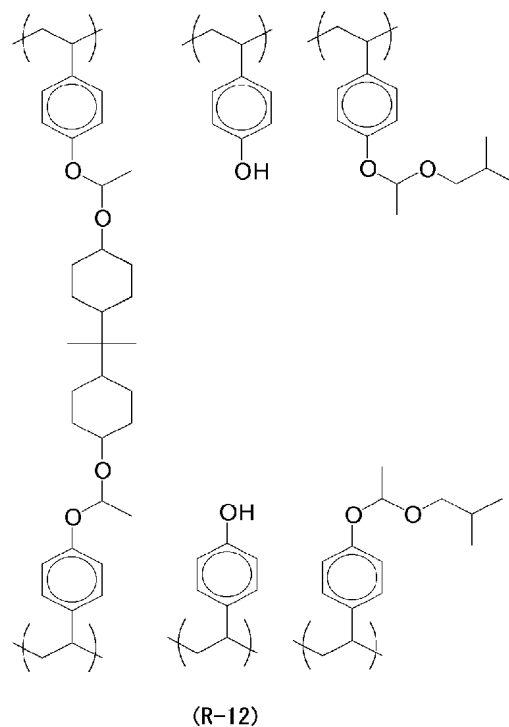
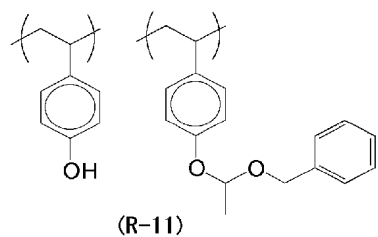
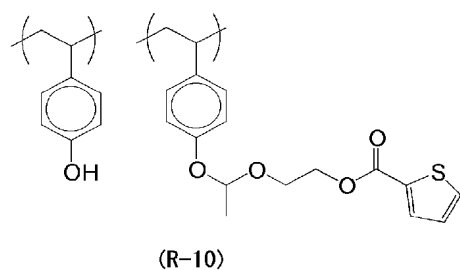
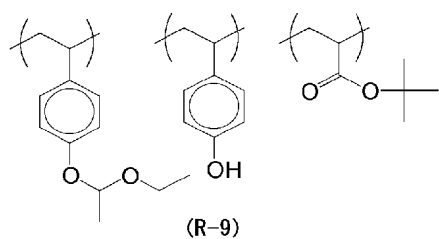
【化11】



10



20



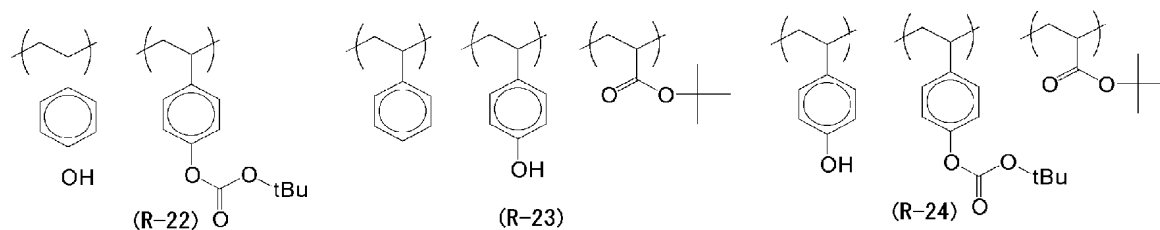
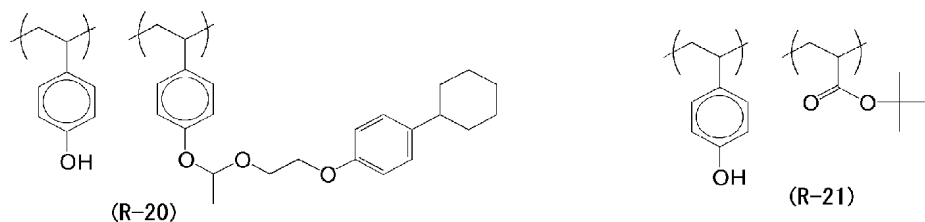
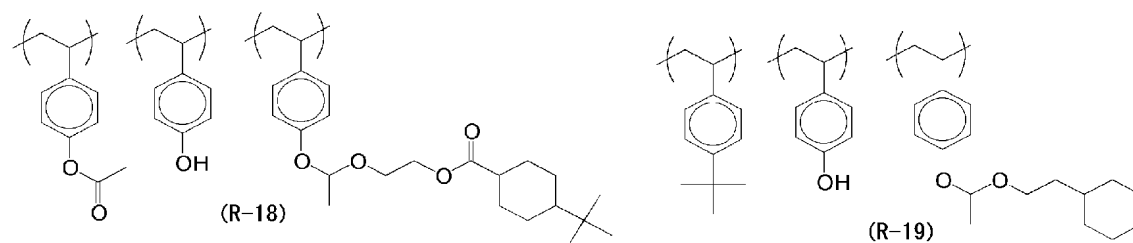
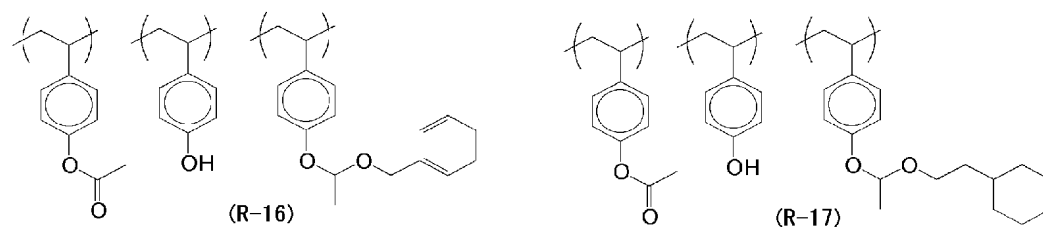
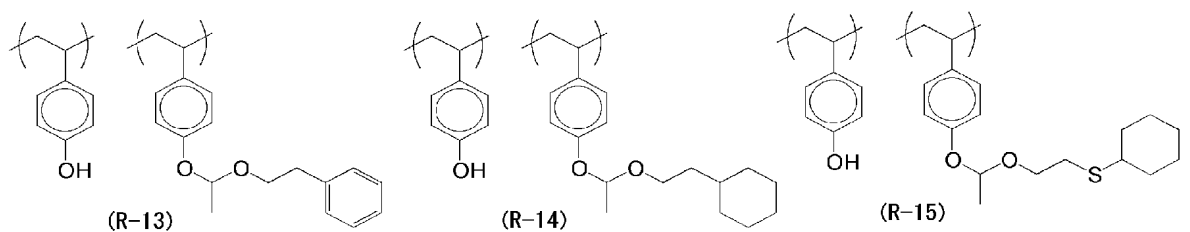
30

40

【0084】

【化12】

50



【 0 0 8 5 】

上記具体例において、t B u は t -ブチル基を表す。

【 0 0 8 6 】

酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数（B）と酸で脱離する基で保護されていないアルカリ可溶性基の数（S）をもって、 $B / (B + S)$ で表される。含有率は、好ましくは0.01～0.7、より好ましくは0.05～0.50、更に好ましくは0.05～0.40である。

【 0 0 8 7 】

本発明のポジ型感光性組成物にA r Fエキシマレーザー光を照射する場合には、（B）成分の樹脂は、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂であることが好ましい。

【 0 0 8 8 】

単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂（以下、「脂環炭化水素系酸分解性樹脂」ともいう）としては、

10

20

30

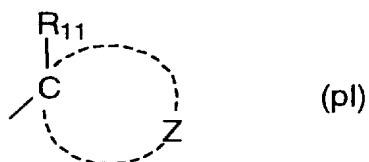
40

50

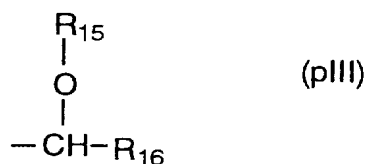
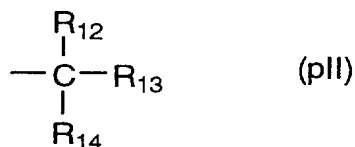
下記一般式（pI）～一般式（pVI）で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び下記一般式（II-AB）で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも１種を含有する樹脂であることが好ましい。

【0089】

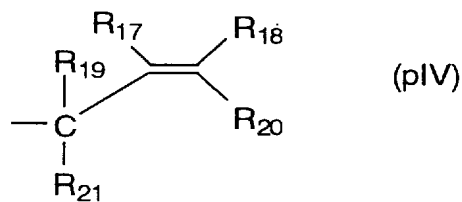
【化13】



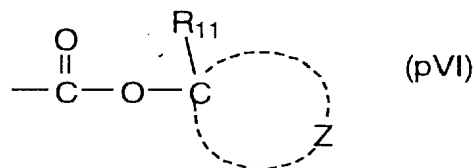
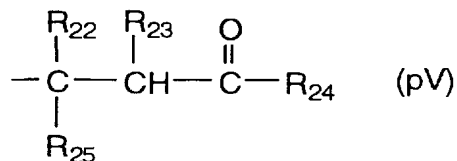
10



20



30



40

【0090】

（式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又は sec -ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数 1 ～ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも 1 つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアル

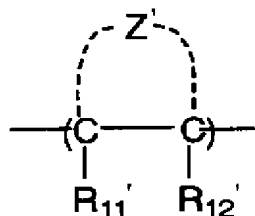
50

キル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0091】

【化14】



(II-AB)

10

【0092】

式 (II-AB) 中：

$R_{11'}$ 、 $R_{12'}$ は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Z' は、結合した2つの炭素原子 (C-C) を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

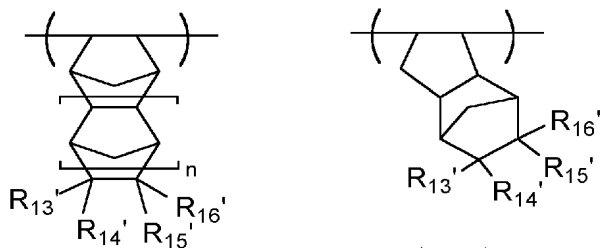
20

【0093】

また、上記一般式 (II-AB) は、下記一般式 (II-A) 又は一般式 (II-B) であることが更に好ましい。

【0094】

【化15】



(II-A)

(II-B)

30

【0095】

式 (II-A)、(II-B) 中：

$R_{13'} \sim R_{16'}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、酸の作用により分解する基、 $-C(=O)-X-A'-R_{17'}$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。

ここで、 R_5 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記の-Y基を表す。

Xは、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 又は $-NHSO_2NH-$ を表す。

A'は単結合又は2価の連結基を表す。

また、 $R_{13'} \sim R_{16'}$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成していてもよい。nは0又は1を表す。

40

50

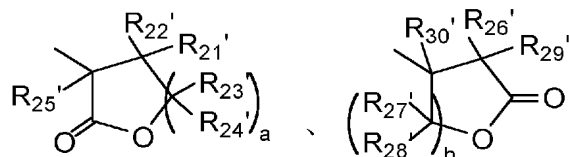
R_{17}' は、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、 $-CN$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-CO-NH-R_6$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_6$ 又は下記の $-Y$ 基を表す。

R_6 は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

$-Y$ 基；

【0096】

【化16】



10

【0097】

($-Y$ 基中、 $R_{21}' \sim R_{30}'$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 a 、 b は 1 又は 2 を表す。)

【0098】

一般式 (p I) ~ (p V I) において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等が挙げられる。

20

また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0099】

$R_{11} \sim R_{25}$ における脂環式炭化水素基或いは Z と炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数 5 以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は 6 ~ 30 個が好ましく、特に炭素数 7 ~ 25 個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

30

【0100】

脂環式炭化水素基の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

40

【0101】

これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。

【0102】

50

上記樹脂における一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。

具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。

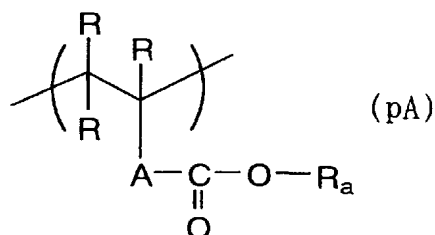
上記樹脂における一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくはカルボキシル基の水素原子が一般式 (p I) ~ (P V I) で表される構造で置換された構造が挙げられる。

【0103】

一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰返し単位としては、下記一般式 (p A) で示される繰返し単位が好ましい。 10

【0104】

【化17】



20

【0105】

ここで、R は、水素原子、ハロゲン原子又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数の R は、各々同じでも異なってもよい。

A は、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。

R a は、上記式 (p I) ~ (p V I) のいずれかの基を表す。

【0106】

一般式 (p A) で表される繰返し単位は、最も好ましくは、2-アルキル-2-アダマンチル (メタ) アクリレート、ジアルキル (1-アダマンチル) メチル (メタ) アクリレートによる繰返し単位である。

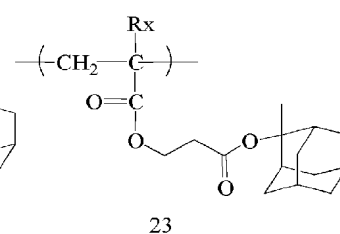
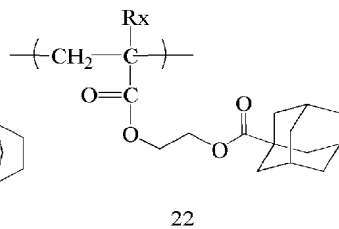
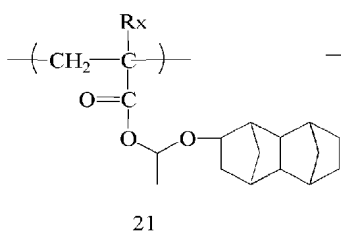
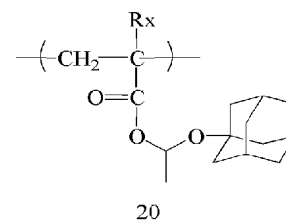
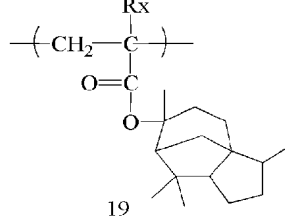
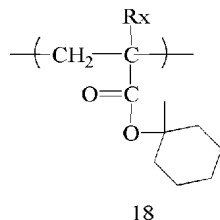
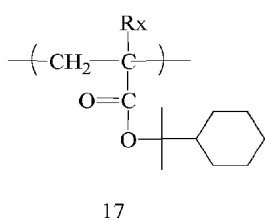
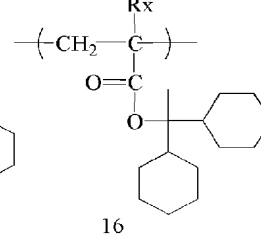
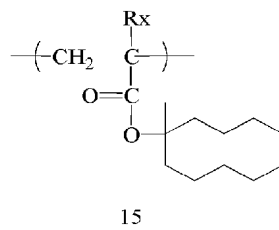
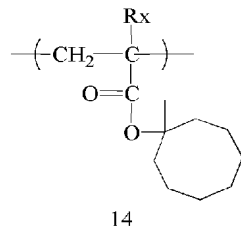
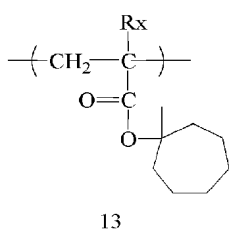
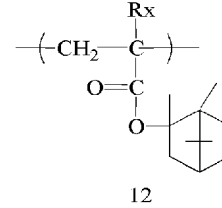
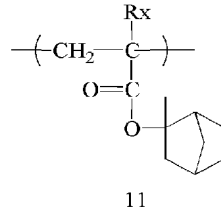
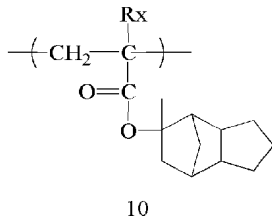
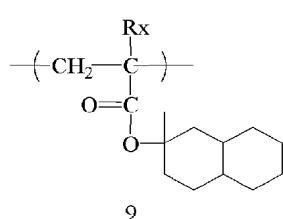
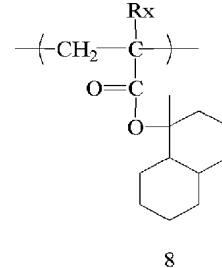
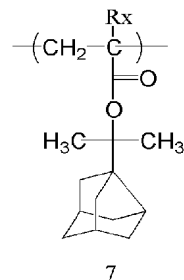
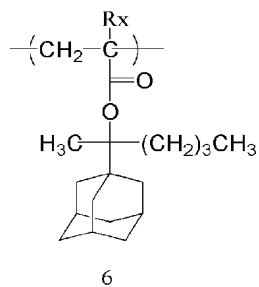
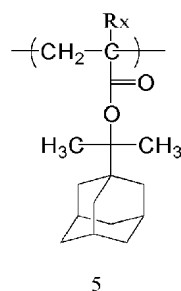
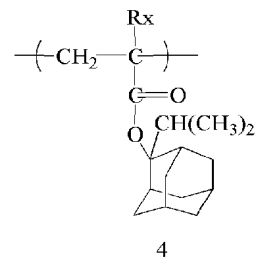
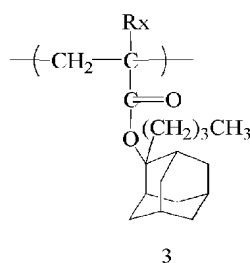
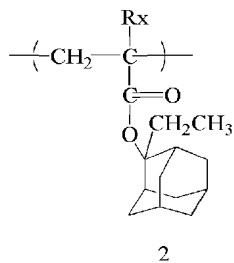
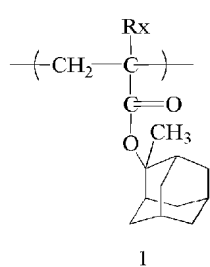
【0107】

以下、一般式 (p A) で示される繰返し単位的具体例を示す。

【0108】

【化18】

30

(式中 R x は H、CH₃又は CF₃)

【0109】

上記一般式 (I I - A B) において、R_{1 1}'、R_{1 2}' は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Z' は、結合した 2 つの炭素原子 (C - C) を含み、置換基を有していてもよい脂環式構

10

20

30

40

50

造を形成するための原子団を表す。

【0110】

上記 R_{11}' 、 R_{12}' におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

上記 R_{11}' 、 R_{12}' 、 $R_{21}' \sim R_{30}'$ におけるアルキル基としては、炭素数 1 ～ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ～ 6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基である。

【0111】

上記のアルキル基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ～ 4 個のものを挙げることができる、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができる、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

10

【0112】

上記 Z' の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。

20

形成される脂環式炭化水素の骨格としては、一般式 (pI) ～ (pVI) に於ける $R_{11} \sim R_{25}$ の脂環式炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【0113】

上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、前記一般式 (II-A) あるいは (II-B) 中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ を挙げることができる。

上記有橋式の脂環式炭化水素を有する繰り返し単位の中でも、上記一般式 (II-A) あるいは (II-B) で表される繰り返し単位が更に好ましい。

【0114】

本発明に係わる脂環炭化水素系酸分解性樹脂において、酸分解性基は、前記 -C(=O)-X-A'- R_{17}' に含まれてもよいし、一般式 (II-AB) の Z' の置換基として含まれてもよい。

30

酸分解性基の構造としては、-C(=O)-X₁-R₀ で表される。

式中、R₀ としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基等の 3 級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の 1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げることができる。X₁ は、上記 X と同義である。

40

【0115】

上記 $R_{13}' \sim R_{16}'$ におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0116】

上記 R_5 、 R_6 、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ におけるアルキル基としては、炭素数 1 ～ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ～ 6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基である。

【0117】

上記 R_5 、 R_6 、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ における環状炭化水素基としては、例えば環状アル

50

キル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。

上記 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも2つが結合して形成する環としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の炭素数5～12の環が挙げられる。

【0118】

上記 R_{17}' におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。 10

【0119】

上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基、アルキル基、環状炭化水素基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものが挙げることができる。アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができる。アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

また、アルキル基、環状炭化水素基は、上記で挙げたものが挙げられる。 20

【0120】

上記 A' の2価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられる。

【0121】

本発明に係る脂環炭化水素系酸分解性樹脂においては、酸の作用により分解する基は、前記一般式 (p I) ～一般式 (p V I) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位、一般式 (I I - A B) で表される繰り返し単位、及び後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも1種の繰り返し単位に含有することができる。 30

【0122】

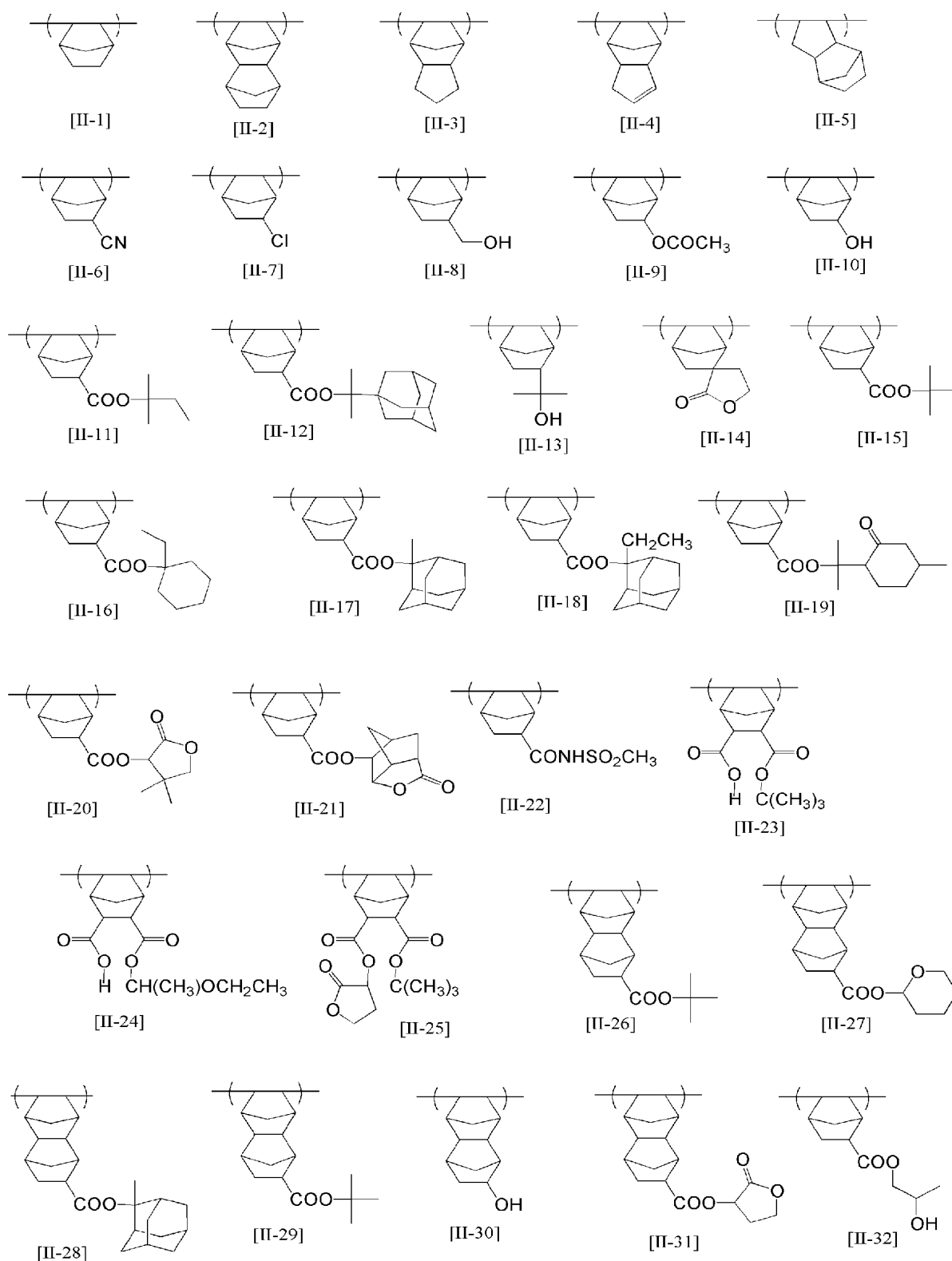
上記一般式 (I I - A) あるいは一般式 (I I - B) における $R_{13}' \sim R_{16}'$ の各種置換基は、上記一般式 (I I - A B) における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団 Z の置換基ともなるものである。

【0123】

上記一般式 (I I - A) あるいは一般式 (I I - B) で表される繰り返し単位の実例として次のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0124】

【化19】



10

20

30

40

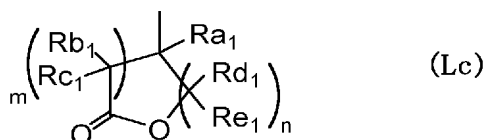
【 0 1 2 5 】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、ラクトン基を有することが好ましく、より好ましくは下記一般式（Lc）又は下記一般式（V-1）～（V-5）のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有することであり、ラクトン構造を有する基が主鎖に直接結合していてもよい。

【 0 1 2 6 】

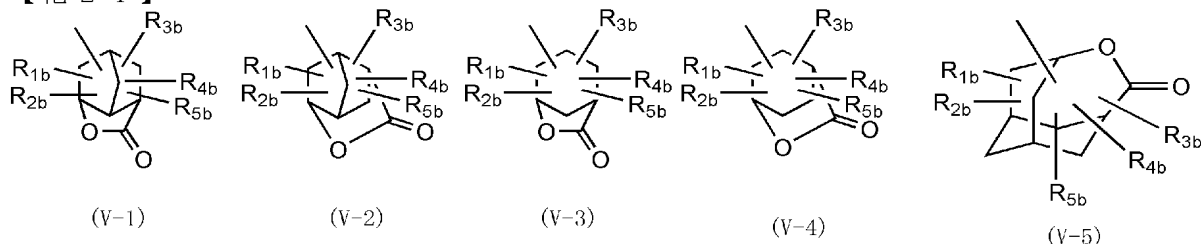
【 化 2 0 】

50



【 0 1 2 7 】

【 化 2 1 】



10

【 0 1 2 8 】

一般式 (Lc) 中、 Ra_1 、 Rb_1 、 Rc_1 、 Rd_1 、 Re_1 は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 m 、 n は各々独立に 0 ～ 3 の整数を表し、 $m+n$ は、2 以上 6 以下である。

【 0 1 2 9 】

一般式 (V-1) ～ (V-5) において、 $\text{R}_{1b} \sim \text{R}_{5b}$ は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基又はアルケニル基を表す。 $\text{R}_{1b} \sim \text{R}_{5b}$ の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

20

【 0 1 3 0 】

一般式 (Lc) に於ける $\text{Ra}_1 \sim \text{Re}_1$ のアルキル基及び一般式 (V-1) ～ (V-5) に於ける $\text{R}_{1b} \sim \text{R}_{5b}$ のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。

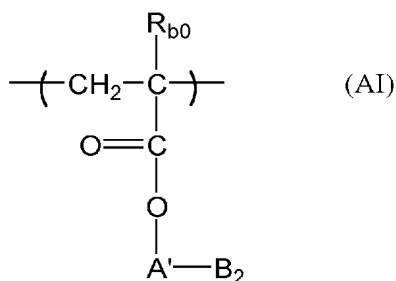
【 0 1 3 1 】

一般式 (Lc) 又は一般式 (V-1) ～ (V-5) のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、上記一般式 (II-A) 又は (II-B) 中の $\text{R}_{13'} \sim \text{R}_{16'}$ のうち少なくとも 1 つが一般式 (Lc) 又は一般式 (V-1) ～ (V-5) で表される基を有するもの (例えば $-\text{COOR}_5$ の R_5 が一般式 (Lc) 又は一般式 (V-1) ～ (V-5) で表される基を表す)、又は下記一般式 (AI) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

30

【 0 1 3 2 】

【 化 2 2 】



40

【 0 1 3 3 】

50

一般式 (A I) 中、 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1～4 の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。 R_{b0} のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式 (V-1)～(V-5) における R_{1b} としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。

R_{b0} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 R_{b0} は水素原子が好ましい。

A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた 2 価の基を表す。

B_2 は、一般式 (Lc) 又は一般式 (V-1)～(V-5) のうちのいずれかで示される基を表す。

10

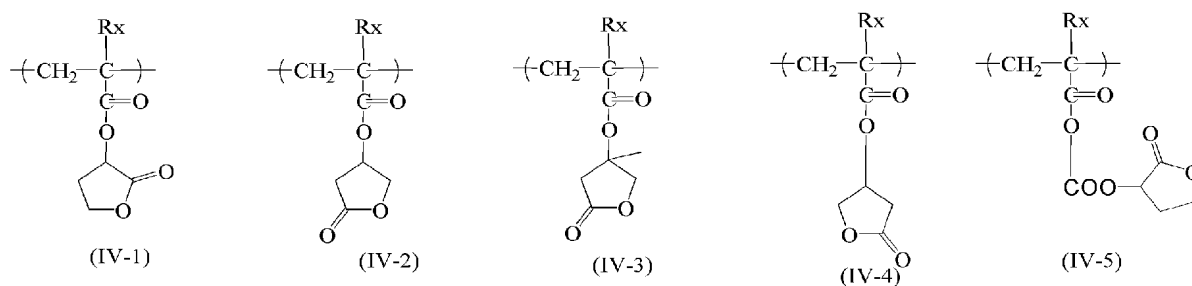
【0134】

以下に、ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明がこれに限定されるものではない。

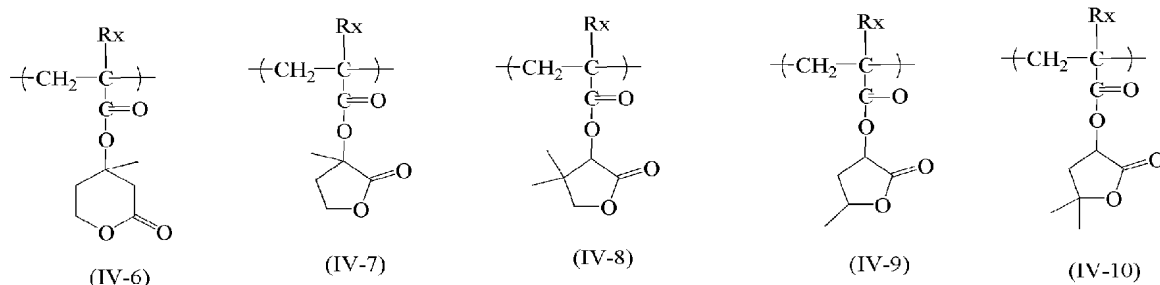
【0135】

【化23】

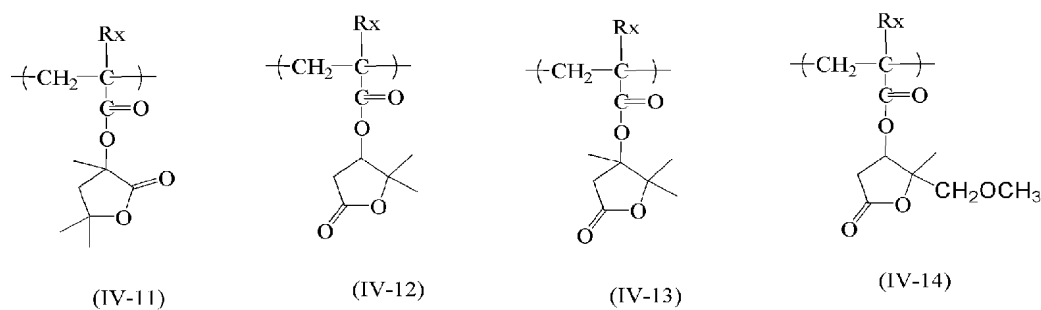
(式中 R_x は H、 CH_3 又は CH_3)



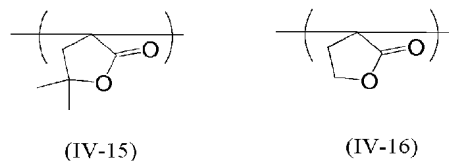
20



30



40

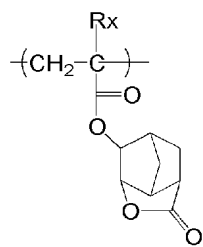


【0136】

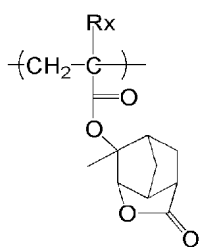
【化24】

50

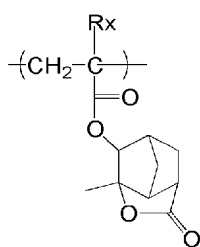
(式中R_xはH、CH₃又はCH₃)



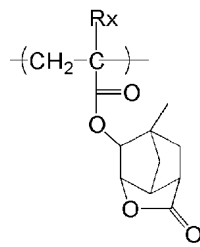
(Ib-1)



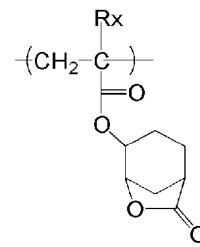
(Ib-2)



(Ib-3)

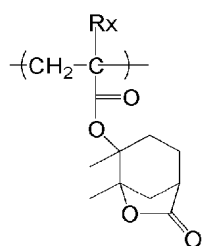


(Ib-4)

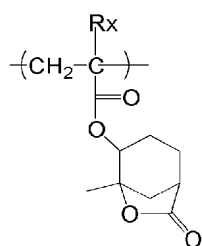


(Ib-5)

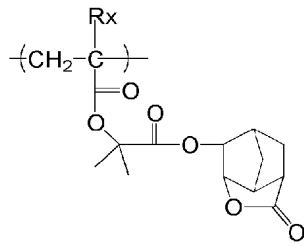
10



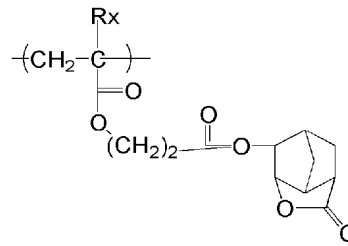
(Ib-6)



(Ib-7)

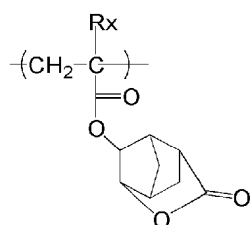


(Ib-8)

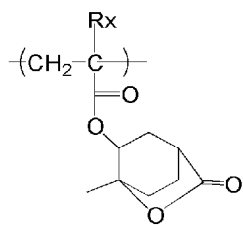


(Ib-9)

20



(Ib-10)



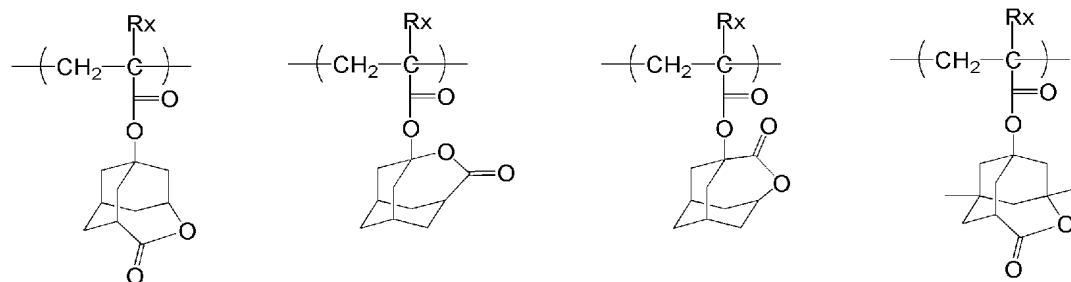
(Ib-11)

30

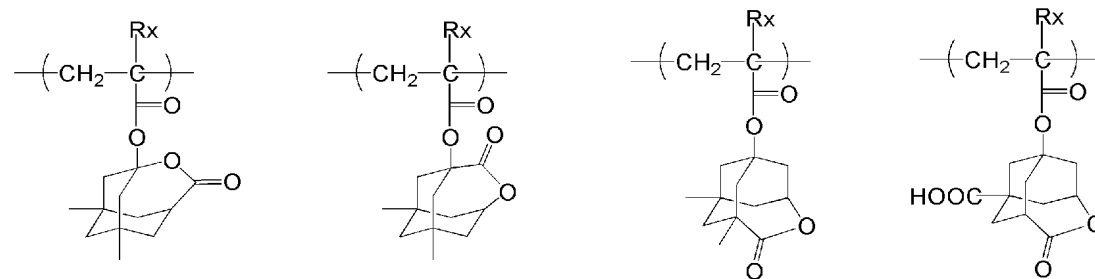
【 0 1 3 7 】

【 化 2 5 】

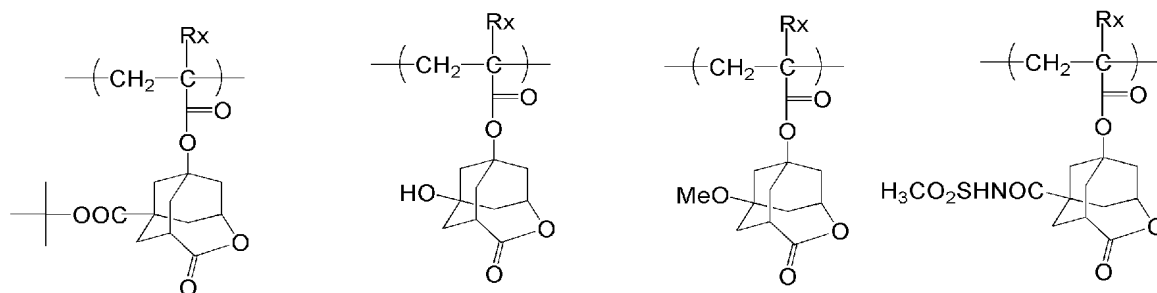
(式中 R_x は H、CH₃ 又は CF₃)



10



20

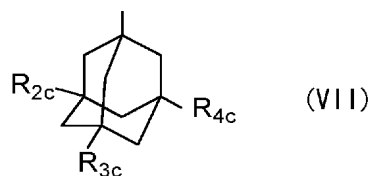


【 0 1 3 8 】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式 (V I I) で表される基を有する繰 30
り返し単位を含有してもよい。

【 0 1 3 9 】

【 化 2 6 】



40

【 0 1 4 0 】

一般式 (V I I) 中、R_{2c} ~ R_{4c} は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、R_{2c} ~ R_{4c} のうち少なくとも 1 つは水酸基を表す。

【 0 1 4 1 】

一般式 (V I I) で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

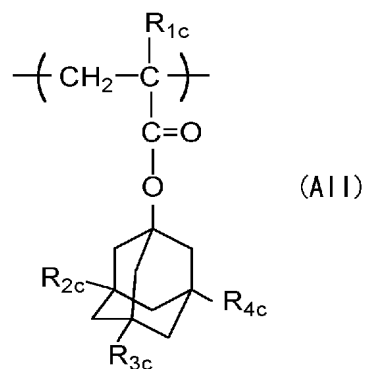
【 0 1 4 2 】

一般式 (V I I) で表される基を有する繰返し単位としては、上記一般式 (I I - A) 50

又は (I I - B) 中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも 1 つが上記一般式 (V I I) で表される基を有するもの (例えば $-COOR_5$ の R_5 が一般式 (V I I) で表される基を表す)、又は下記一般式 (A I I) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0143】

【化27】



10

【0144】

一般式 (A I I) 中、 R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。

20

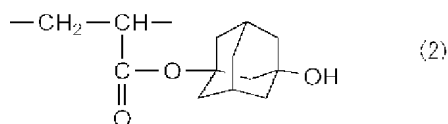
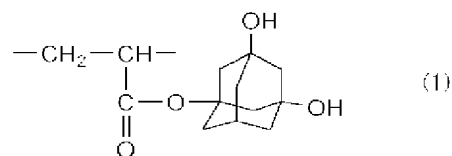
$R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも 1 つは水酸基を表す。 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうちの二つが水酸基であるものが好ましい。

【0145】

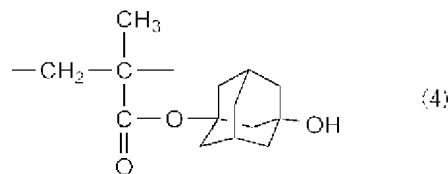
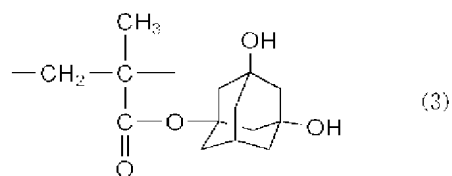
以下に、一般式 (A I I) で表される構造を有する繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0146】

【化28】



30



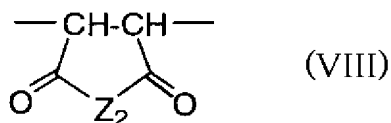
40

【0147】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式 (V I I I) で表される繰り返し単位を含有してもよい。

【0148】

【化29】



【0149】

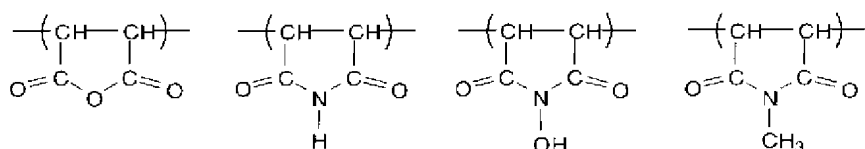
上記一般式（VIII）に於いて、 Z_2 は、 ---O--- 又は $\text{---N(R}_{41}\text{)---}$ を表す。ここで R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は $\text{---OSO}_2\text{---R}_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

【0150】

上記一般式（VIII）で表される繰り返し単位として、以下の具体例が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0151】

【化30】

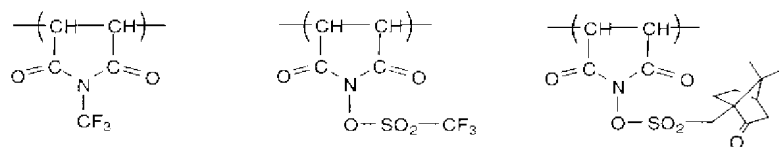


10

20

【0152】

【化31】



【0153】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を含有することができる。

30

【0154】

このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

これにより、脂環炭化水素系酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
- (2) 製膜性（ガラス転移点）、
- (3) アルカリ現像性、
- (4) 膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、
- (5) 未露光部の基板への密着性、
- (6) ドライエッチング耐性、

40

等の微調整が可能となる。

このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0155】

その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

50

【0156】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0157】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂の好ましい態様としては、以下のものが挙げられる。

(1) 上記一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を含有するもの (側鎖型)

10

(2) 一般式 (I I - A B) で表される繰り返し単位を含有するもの (主鎖型)

但し、(2) においては例えば、更に以下のものが挙げられる。

(3) 一般式 (I I - A B) で表される繰り返し単位、無水マレイン酸誘導体及び (メタ) アクリレート構造を有するもの (ハイブリッド型)

【0158】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中 10 ~ 60 モル % が好ましく、より好ましくは 20 ~ 50 モル %、更に好ましくは 25 ~ 40 モル % である。

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中 30 ~ 70 モル % が好ましく、より好ましくは 35 ~ 65 モル %、更に好ましくは 40 ~ 60 モル % である。

20

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式 (I I - A B) で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中 10 ~ 60 モル % が好ましく、より好ましくは 15 ~ 55 モル %、更に好ましくは 20 ~ 50 モル % である。

【0159】

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し構造単位と上記一般式 (I I - A B) で表される繰り返し単位の合計した総モル数に対して 99 モル % 以下が好ましく、より好ましくは 90 モル % 以下、さらに好ましくは 80 モル % 以下である。

30

本発明の組成物が A r F 露光用であるとき、A r F 光への透明性の点から樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。

【0160】

本発明に用いる脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、常法に従って (例えばラジカル重合) 合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤 (アゾ系開始剤、パーオキサイドなど) を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は 20 質量 % 以上であり、好ましくは 30 質量 % 以上、さらに好ましくは 40 質量 % 以上である。反応温度は 10 °C ~ 150 °C であり、好ましくは 30 °C ~ 120 °C、さらに好ましくは 50 ~ 100 °C である。

40

【0161】

本発明の組成物を多層レジストの上層レジストに使用する場合に、(B) 成分の樹脂は、

50

シリコン原子を有することが好ましい。

シリコン原子を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大する樹脂としては、シリコン原子を主鎖及び側鎖の少なくとも一方に有する樹脂のいずれも用いることができる。樹脂の側鎖にシロキサン構造を有する樹脂として、例えば、シリコン原子を側鎖に有するオレフィン系単量体、無水マレイン酸及び酸分解性基を側鎖に有する（メタ）アクリル酸系単量体の共重合体を挙げることができる。

【0162】

本発明のポジ型感光性組成物に F_2 エキシマレーザー光を照射する場合に、（B）成分の樹脂は、ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換し

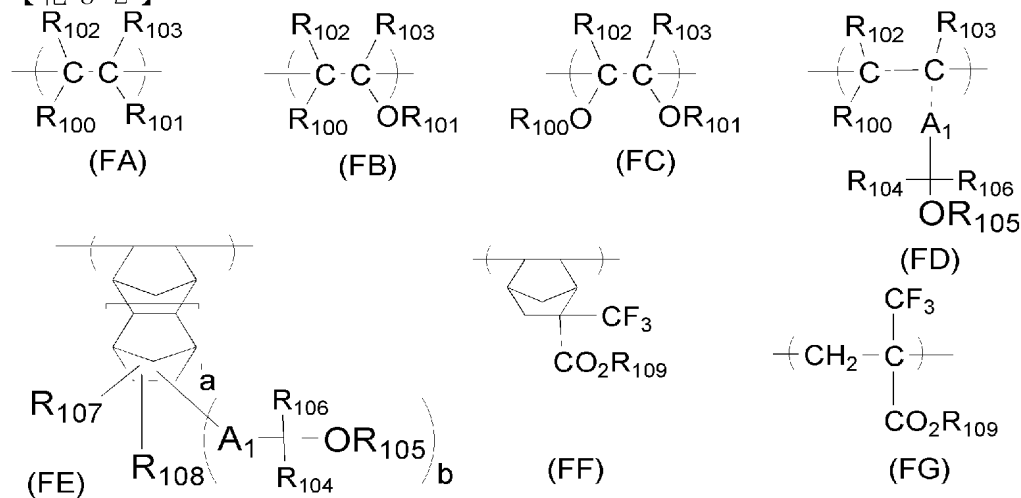
た構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する樹脂（以下、フッ素基含有樹脂ともいう）が好ましく、さらに好ましくは1位がフッ素原子またはフロロアルキル基で置換された水酸基または1位がフッ素原子またはフロロアルキル基で置換された水酸基を酸分解基で保護した基を含有する樹脂であり、最も好ましくはヘキサフロロ-2-プロパノール構造またはヘキサフロロ-2-プロパノールの水酸基を酸分解基で保護した構造を含有する樹脂である。フッ素原子を導入することで遠紫外光、特に F_2 （157 nm）光に対する透明性を向上させることができる。

【0163】

（B）酸分解性樹脂におけるフッ素基含有樹脂として、例えば、下記一般式（FA）～（FG）で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する樹脂を好ましく挙げることができる。

【0164】

【化32】



【0165】

前記一般式中、

R_{100} ～ R_{103} はそれぞれ水素原子、フッ素原子、アルキル基、フロロアルキル基またはアリール基を表す。

R_{104} および R_{106} はそれぞれ水素原子、フッ素原子またはフロロアルキル基であり、 R_{104} および R_{106} の少なくとも一方がフッ素原子またはフロロアルキル基である。 R_{104} および R_{106} は好ましくは両方トリフロロメチル基である。

R_{105} は水素原子、アルキル基、フロロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基または酸の作用により分解する基である。

A_1 は単結合、2価の連結基、例えば直鎖、分岐、環状アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、または $-CON(R_{24})-$ 、およびこれらのうちの複数を含有する連結基である。 R_{24} は水素原子またはアルキル基である。

R_{107} 、 R_{108} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、フロロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基または酸の作用により分解する基である。

R₁₀₉ は水素原子、アルキル基、フロロアルキル基、酸の作用により分解する基である。

b は、0、1 又は 2 である。

一般式 (F A) ~ (F G) で表される繰り返し単位は、一繰り返し単位あたりに少なくとも 1 つ、好ましくは 3 つ以上のフッ素原子を含む。

【0166】

上記一般式 (F A) ~ (F G) において、アルキル基としては、例えば炭素数 1 ~ 8 個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

10

シクロアルキル基としては単環型でもよく、多環型でもよい。単環型としては炭素数 3 ~ 8 個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数 6 ~ 20 個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネニル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げることができる。但し、上記の単環又は多環のシクロアルキル基中の炭素原子が、酸素原子等のヘテロ原子に置換されていてもよい。

【0167】

フルオロアルキル基としては、例えば炭素数 4 ~ 12 個のものであって、具体的にはパーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロオクチルエチル基、パーフルオロドデシル基等を好ましくあげることができる。

20

ハロアルキル基としては、例えば炭素数 1 ~ 4 個のハロアルキル基であって、具体的にはクロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、クロロブチル基、ブromoメチル基、ブromoエチル基等を好ましく挙げることができる。

【0168】

アリール基としては、例えば炭素数 6 ~ 15 個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げることができる。

30

アラルキル基としては、例えば炭素数 7 ~ 12 個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。

アルケニル基としては、例えば炭素数 2 ~ 8 個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げることができる。

【0169】

アルコキシ基としては、例えば炭素数 1 ~ 8 個のアルコキシ基であって、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を好ましく挙げることができる。

アシル基としては、例えば炭素数 1 ~ 10 個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げることができる。

40

アシロキシ基としては、炭素数 2 ~ 12 個のアシロキシ基が好ましく、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。

アルキニル基としては、炭素数 2 ~ 5 のアルキニル基が好ましく、例えばエチニル基、プロピニル基、ブチニル基等を挙げることができる。

アルコキシカルボニル基としては、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、t-アミロキシカルボニル基、1-メチル-1-シクロヘキシルオキシカルボニル基等、好ましくは 2 級、より好ましくは 3 級のアルコキシカルボニル基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

50

【0170】

アルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。

アルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいエテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個のものが挙げられる。

シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5～8個のものが挙げられる。

アリーレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数6～15個のものが挙げられる。

10

【0171】

またこれらの基は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

ここで、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基は上記で示したものが挙げられるが、アルキル基は、更にフッ素原子、シクロアルキル基で置換されていてもよい。

20

【0172】

本発明のフッ素基含有樹脂に含まれる、酸の作用により分解しアルカリ可溶性を示す基としては、例えば $-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-O-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-O-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-O-C(R_{01})(R_{02})COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-COO-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 等が挙げられる。

$R_{36} \sim R_{39}$ は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表し、 R_{01} 、 R_{02} は、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

30

【0173】

好ましい具体例としては、 t -ブチル基、 t -アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基のエーテル基又はエステル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基又はアセタールエステル基、 t -アルキルカーボネート基、 t -アルキルカルボニルメトキシ基等が好ましく挙げられる。

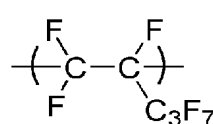
【0174】

以下に一般式(F A)～(F G)で表される繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

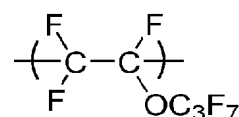
40

【0175】

【化33】

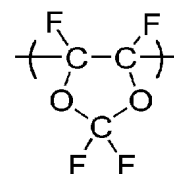


(F-4)



(F-6)

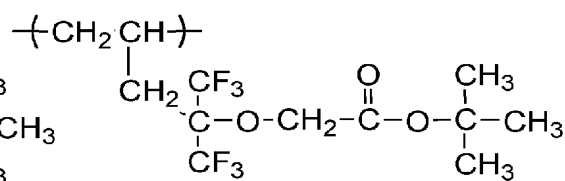
(F-8)



(F-10)

(F-11)

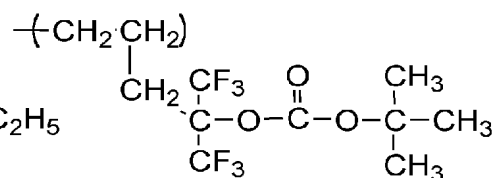
(F-12)



(F-13)

(F-14)

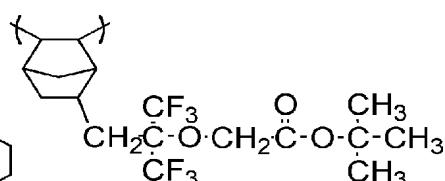
(F-15)



(F-16)

(F-17)

(F-18)

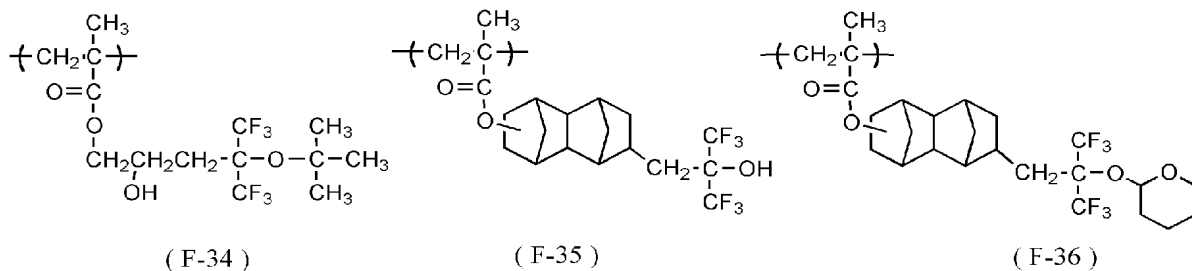


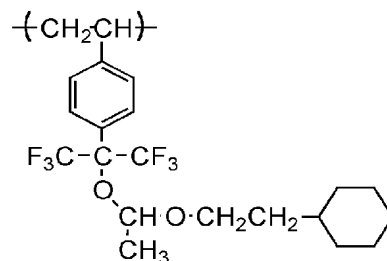
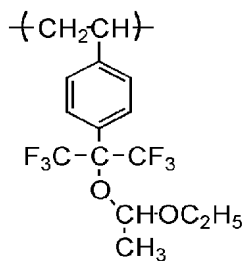
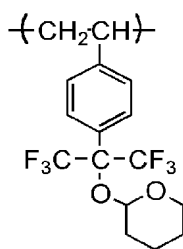
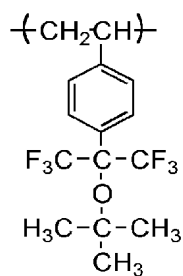
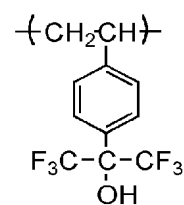
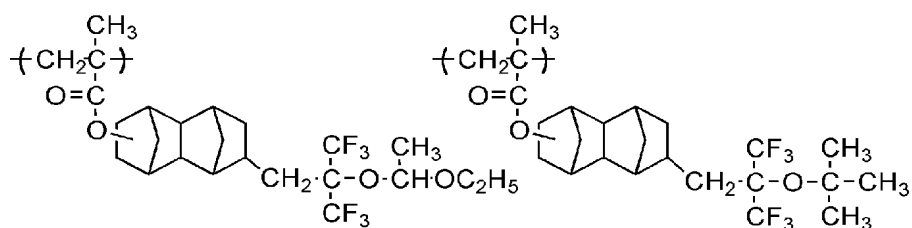
(F-19)

(F-20)

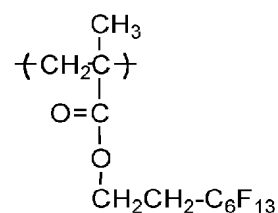
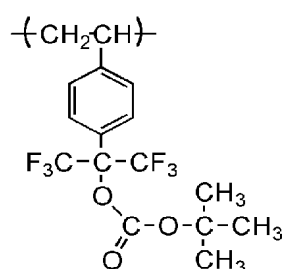
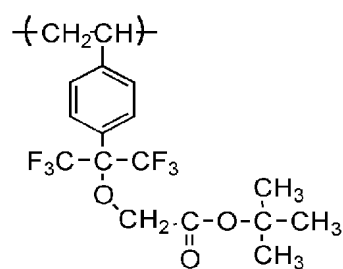
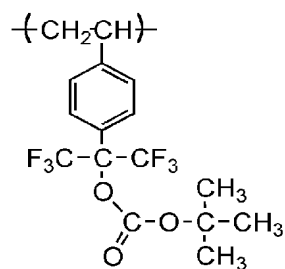
(F-21)

(F-22)



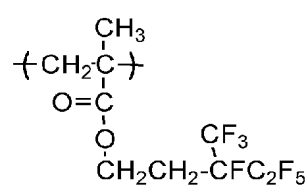
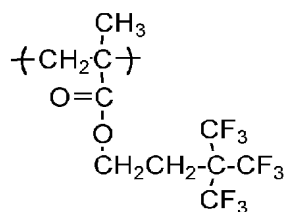
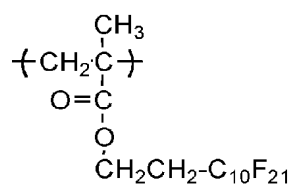
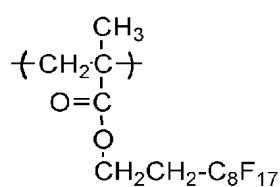


10



20

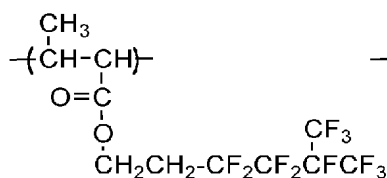
30



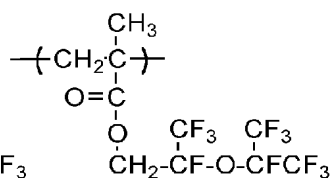
40

【 0 1 7 8 】

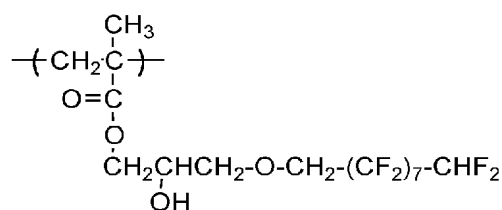
【 化 3 6 】



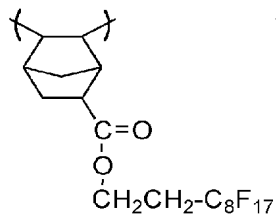
(F-52)



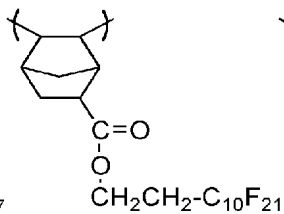
(F-53)



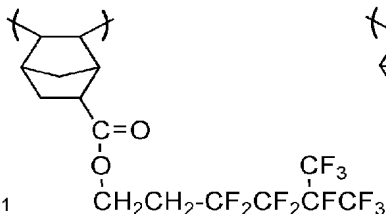
(F-54)



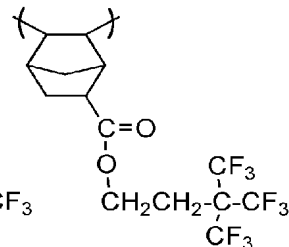
(F-55)



(F-56)

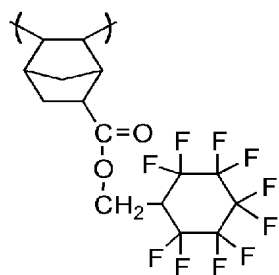


(F-57)

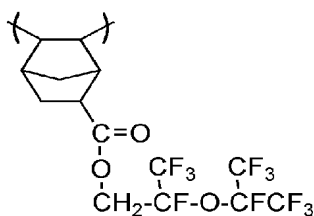


(F-58)

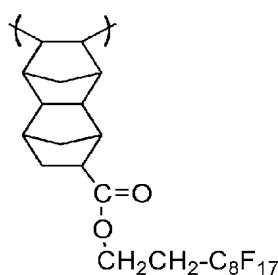
10



(F-59)

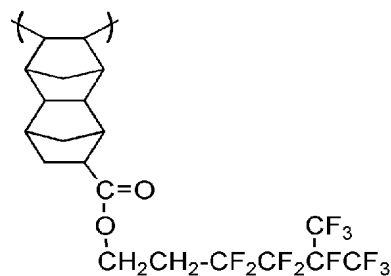


(F-60)

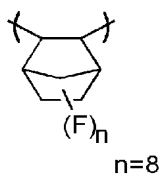


(F-61)

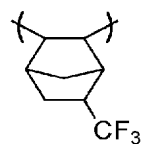
20



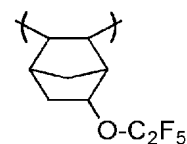
(F-62)



(F-63)



(F-64)



(F-65)

30

【0179】

一般式 (F A) ~ (F G) で示される繰り返し単位の含量の合計は、樹脂を構成する全繰り返し単位に対して、一般的に 10 ~ 80 モル%、好ましくは 30 ~ 70 モル%、更に好ましくは 35 ~ 65 モル% の範囲で使用される。

40

【0180】

本発明 (B) の樹脂は、上記のような繰り返し構造単位以外にも、更に本発明のレジストの性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させてもよい。

【0181】

使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を 1 個有する化合物である。

【0182】

50

このようなフッ素含有樹脂には、ドライエッチング耐性向上、アルカリ可溶性調節、基板密着性向上などの観点から、前記フッ素原子を有する繰返し単位の外に共重合成分として他の繰返し単位を含有することが好ましい。他の繰返し単位として好ましいものとしては：

1) 前記一般式 (p I) ~ (p V I) 及び (I I - A B) に示す脂環炭化水素構造を有する繰返し単位。具体的には前記 1 ~ 2 3 の繰返し単位および [I I - 1] ~ [I I - 3 2] の繰返し単位。好ましくは上記具体例 1 ~ 2 3 のうち R_x が C F₃ のものである。

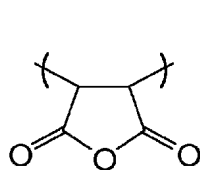
2) 前記一般式 (L c) 及び (V - 1) ~ (V - 5) に示すラクトン構造を有する繰返し単位。具体的には前記 (I V - 1) ~ (I V - 1 6) の繰返し単位および (I b - 1) ~ (I b - 1 1) の繰返し単位。 10

3) 無水マレイン酸、ビニルエーテルまたはシアノ基を有するビニル化合物から由来される下記一般式 (X V) (X V I) (X V I I)、具体的には (C - 1) ~ (C - 1 5) に挙げられる繰返し単位

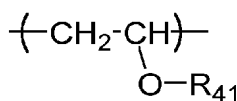
が挙げられる。これら他の繰返し単位中にはフッ素原子を含んでいてもいなくてもよい。

【0 1 8 3】

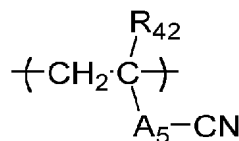
【化 3 7】



(XV)



(XVI)



(XVII)

20

【0 1 8 4】

式中、R_{4 1} はアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

R_{4 2} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 30

A₅ は単結合、2 価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は -O-CO-R_{2 2} -, -CO-O-R_{2 3} -, -CO-N(R_{2 4})-R_{2 5} - を表す。

R_{2 2}、R_{2 3}、R_{2 5} は同じでも異なってもよく、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有してもよい、2 価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。

R_{2 4} は水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

n は 0 又は 1 を表し、x、y、z は 0 ~ 4 の整数を表す。

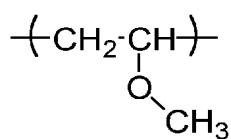
ここで、各置換基の例は、前記一般式 (F A) ~ (F G) の置換基と同様のものがあげられる。 40

【0 1 8 5】

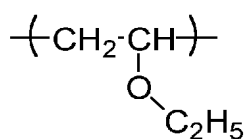
また一般式 (X V I) ~ (X V I I) で表される繰返し構造単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0 1 8 6】

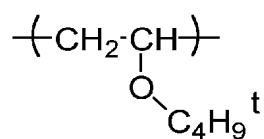
【化 3 8】



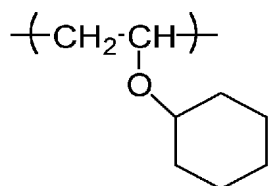
(C-1)



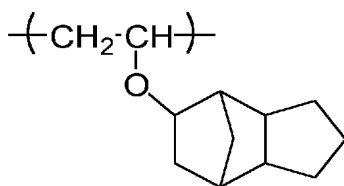
(C-2)



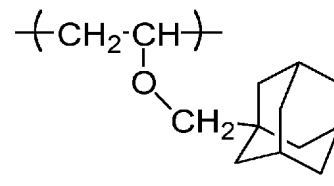
(C-3)



(C-4)

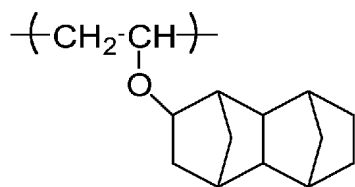


(C-5)

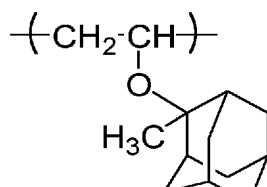


(C-6)

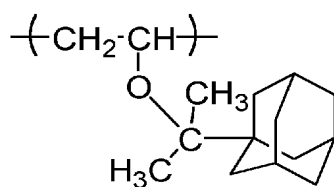
10



(C-7)

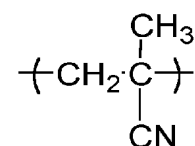


(C-8)

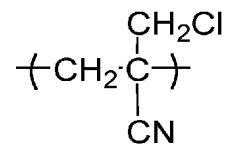


(C-9)

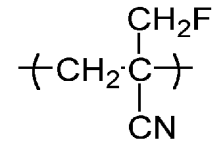
20



(C-10)

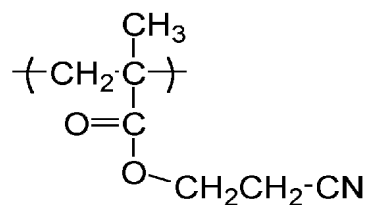


(C-11)

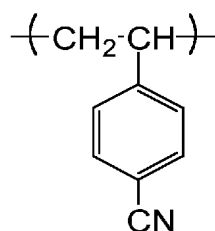


(C-12)

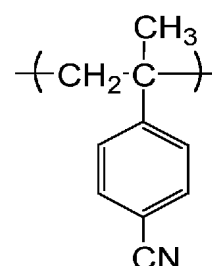
30



(C-13)



(C-14)



(C-15)

40

【0187】

一般式 (XV) ~ (XVII) で表される繰り返し単位等その他繰り返し単位の含量は、樹脂を構成する全繰り返し単位に対して、一般的に 0 ~ 70 モル %、好ましくは 10 ~ 60 モル %、更に好ましくは 20 ~ 50 モル % の範囲で使用される。

50

【0188】

(B) 酸分解性樹脂としてのフッ素基含有樹脂は酸分解性基をいかなる繰り返し単位に含んでいてもよい。

酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、10～70モル%が好ましく、より好ましくは20～60モル%、更に好ましくは30～60モル%である。

【0189】

フッ素基含有樹脂は、脂環炭化水素系酸分解性樹脂とほぼ同様にラジカル重合によって合成することができる。

【0190】

本発明に係る(B)成分の樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000～200,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

【0191】

本発明の感光性組成物において、本発明に係わる(B)成分の樹脂の組成物全体中の配合量は、全固形分中40～99.99質量%が好ましく、より好ましくは50～99.97質量%である。

【0192】

[3] (C) 酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が增大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物(以下、「(C)成分」或いは「溶解阻止化合物」ともいう)

(C) 酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が增大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物としては、220nm以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、上記脂環炭化水素系酸分解性樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。

本発明の感光性組成物をKrFエキシマレーザーで露光するか、或いは電子線で照射する場合には、フェノール化合物のフェノール性水酸基を酸分解基で置換した構造を含有するものが好ましい。フェノール化合物としてはフェノール骨格を1～9個含有するものが好ましく、さらに好ましくは2～6個含有するものである。

本発明における溶解阻止化合物の分子量は、3000以下であり、好ましくは300～3000、更に好ましくは500～2500である。

【0193】

溶解阻止化合物の添加量は、感光性組成物の固形分に対し、好ましくは3～50質量%であり、より好ましくは5～40質量%である。

【0194】

以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、これらに限定されない。

【0195】

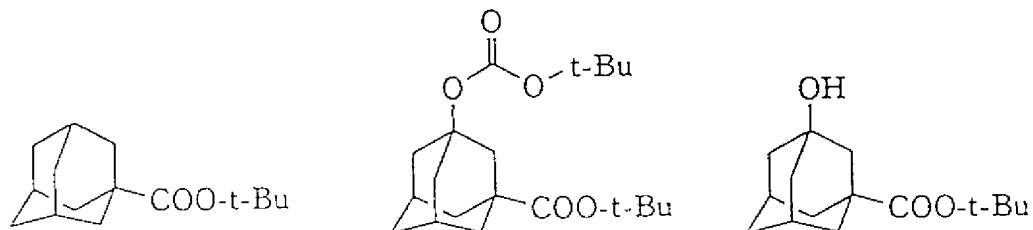
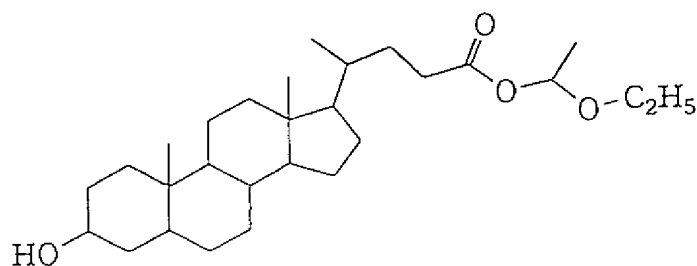
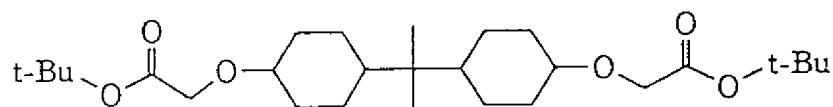
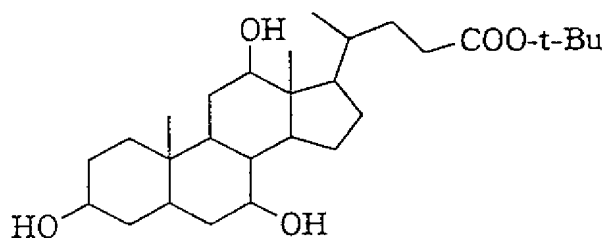
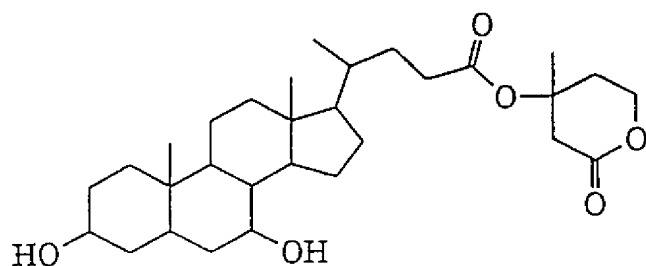
【化39】

10

20

30

40



【 0 1 9 6 】

〔 4 〕 (D) アルカリ現像液に可溶性樹脂 (以下、「 (D) 成分」あるいは「アルカリ可溶性樹脂」ともいう)

アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、 0 . 2 6 1 N テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (T M A H) で測定 (2 3 ℃) して 2 0 Å / 秒以上のものが好ましい。特に好ましくは 2 0 0 Å / 秒以上のものである (Å はオングストローム) 。

【 0 1 9 7 】

本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシシスチレン、m-ポリヒドロキシシスチレン、p-ポリヒドロキシシスチレン、水素化ポリヒドロキシシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシシスチレン、ヒドロキシシスチレン-N-置換マレイミ

10

20

30

40

50

ド共重合体、*o/p*ー及び*m/p*ーヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部*O*ーアルキル化物（例えば、5～30モル%の*O*ーメチル化物、*O*ー（1ーメトキシ）エチル化物、*O*ー（1ーエトキシ）エチル化物、*O*ー2ーテトラヒドロピラニル化物、*O*ー（*t*ーブトキシカルボニル）メチル化物等）もしくは*O*ーアシル化物（例えば、5～30モル%の*o*ーアセチル化物、*O*ー（*t*ーブトキシ）カルボニル化物等）、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンーヒドロキシスチレン共重合体、 α ーメチルスチレンーヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシ基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリビニルアルコール誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0198】

特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及び*o*ーポリヒドロキシスチレン、*m*ーポリヒドロキシスチレン、*p*ーポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部*O*ーアルキル化、もしくは*O*ーアシル化物、スチレンーヒドロキシスチレン共重合体、 α ーメチルスチレンーヒドロキシスチレン共重合体である。

該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0199】

また、アルカリ溶解性樹脂の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000～20000、より好ましくは5000～100000である。

【0200】

ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

本発明におけるこれらの（D）アルカリ可溶性樹脂は2種類以上組み合わせて使用してもよい。

アルカリ可溶性樹脂の使用量は、感光性組成物の全組成物の固形分に対し、40～97質量%、好ましくは60～90質量%である。

【0201】

〔5〕（E）酸の作用により上記アルカリ可溶性樹脂と架橋する酸架橋剤（以下「（E）成分」或いは「架橋剤」ともいう）

本発明のネガ型感光性組成物には、架橋剤が使用される。

架橋剤としては酸の作用によりアルカリ現像液に可溶な樹脂を架橋する化合物であればいずれも用いることができるが、以下の（1）～（3）が好ましい。

（1）フェノール誘導体のヒドロキシメチル体、アルコキシメチル体、アシルオキシメチル体。

（2）*N*ーヒドロキシメチル基、*N*ーアルコキシメチル基、*N*ーアシルオキシメチル基を有する化合物。

（3）エポキシ基を有する化合物。

アルコキシメチル基としては炭素数6個以下、アシルオキシメチル基としては炭素数6個以下が好ましい。

これらの架橋剤の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

【0202】

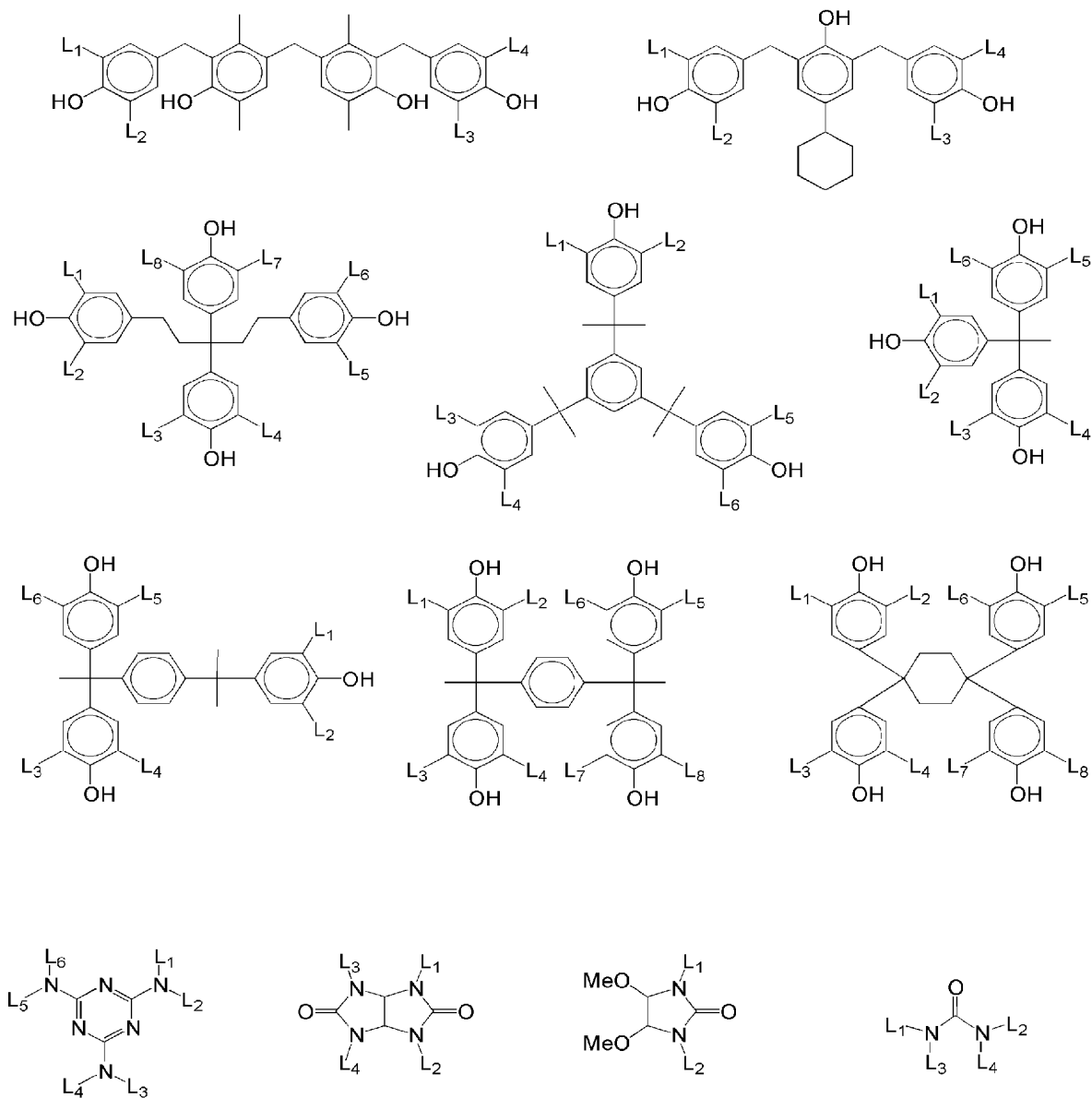
【化40】

10

20

30

40



10

20

30

40

【0203】

(式中、 $L^1 \sim L^8$ は、同じであっても異なってもよく、水素原子、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基又は炭素数1～6個のアルキル基を示す。)

【0204】

架橋剤は、感光性組成物の固形分中、通常3～70質量%、好ましくは5～50質量%の添加量で用いられる。

【0205】

<その他の成分>

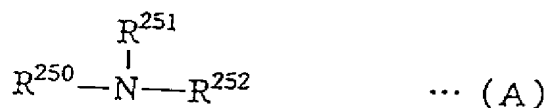
〔6〕(F)塩基性化合物

本発明の感光性組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、(F)塩基性化合物を含有することが好ましい。

好ましい構造として、下記式(A)～(E)で示される構造を挙げることができる。

【0206】

【化41】



【0207】

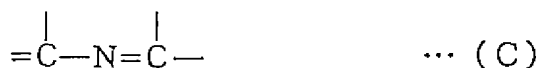
ここで R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 アミノアルキル基、炭素数 1～20 のヒドロキシアアルキル基又は炭素数 6～20 の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{250} と R^{251} は互いに結合して環を形成してもよい。

10

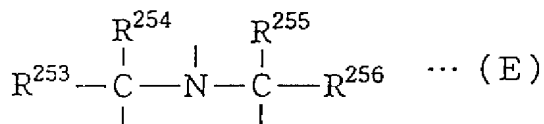
また、これらはアルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでも良い。

【0208】

【化42】



20



【0209】

(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数 1～6 のアルキル基を示す)。

30

【0210】

好ましい化合物として、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルホリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン、置換もしくは未置換のピペリジンを挙げることができ、更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

40

【0211】

イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2、4、5-トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等があげられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては1、4-ジアザビシクロ[2，2，2]オクタン、1、5-ジアザビシクロ[4，3，0]ノナ-5-エン、1、8-ジアザビシクロ[5，4，0]ウンデカ-7-エンなどがあげられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはトリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2-オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス(t-ブチルフェニル)スルホニウムヒドロキシド、ビス(t-ブチルフェニル)ヨ-

50

ドニウムヒドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、2-オキソプロピルチオフェニウムヒドロキシドなどがあげられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン-1-カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等があげられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ(n-ブチル)アミン、トリ(n-オクチル)アミン等を挙げることができる。アニリン化合物としては、2,6-ジイソプロピルアニリン、N,N-ジメチルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス(メトキシエトキシエチル)アミン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アニリン等を挙げることができる。

10

【0212】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上で用いられる。塩基性化合物の使用量は、感光性組成物の固形分を基準として、通常0.001~10重量%、好ましくは0.01~5質量%である。即ち、添加効果を十分得る上で、0.001質量%以上が好ましく、感度、非露光部の現像性の点で10質量%以下が好ましい。

【0213】

〔7〕(G) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤

本発明の感光性組成物は、更に、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

20

本発明の感光性組成物がフッ素及び／又はシリコン系界面活性剤とを含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

これらのフッ素及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

30

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーK

40

。

【0214】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び／又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリ

50

レートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

10

例えば、市販の界面活性剤として、メガファック F 1 7 8、F - 4 7 0、F - 4 7 3、F - 4 7 5、F - 4 7 6、F - 4 7 2（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

20

【0215】

フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤の使用量は、感光性組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

【0216】

〔8〕（H）有機溶剤

本発明の感光性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤に溶解して用いる。

使用し得る有機溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

30

【0217】

本発明において、有機溶剤としては、単独で用いても混合して用いても良いが、構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用することが好ましい。これによりレジスト液保存時のパーティクル発生を軽減することができる。水酸基を含有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。

40

水酸基を含有しない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメ

50

チルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

【0218】

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比（質量）は、1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、更に好ましくは20/80～60/40である。水酸基を含有しない溶剤を50質量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

【0219】

＜その他の添加剤＞

本発明の感光性組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、上記（G）成分以外の界面活性剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

本発明で利用できる現像液に対する溶解促進性化合物は、フェノール性OH基を2個以上、又はカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カルボキシ基を有する場合は脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。

これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、（B）成分の樹脂又は（D）成分の樹脂に対して2～50質量%であり、さらに好ましくは5～30質量%である。現像残渣、現像時にパターン変形の点で、50質量%以下が好ましい。

【0220】

このような分子量1,000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

カルボキシ基を有する脂環族、又は脂肪族化合物の具体例としてはコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸などのステロイド構造を有するカルボン酸誘導体、アダマンタンカルボン酸誘導体、アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキササンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0221】

本発明においては、上記（G）フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタン脂肪族エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪族エステル類等のノニオン系界面活性剤を挙げることができる。

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0222】

＜使用方法＞

本発明の感光性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。

例えば、感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布する。

塗布後、所定のマスクを通して活性光線、放射線を照射し、バークを行い現像する。このようにすると、良好なパターンを得ることができる。活性光線、放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、X線、電子線等を挙げることができるが、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等であり、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザーが最も好ましい。

【0223】

現像工程では、アルカリ現像液を次のように用いる。レジスト組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

さらに、上記アルカリ現像液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常 0.1 ~ 20 質量% である。

アルカリ現像液の pH は、通常 10.0 ~ 15.0 である。

【0224】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0225】

<化合物 (A) の合成例>

化合物 (I-1) の合成

五酸化二リン 28.4 g をメタンスルホン酸 28.4 g に溶解させこれにジフェニルスルホキシド 40.5 g、4-フェニル安息香酸 43.6 g を加え 50℃ で 12 時間反応させた。放冷後、反応液を氷 3 L に注ぎ析出した粉体を取り除いた後、水相を酢酸エチル 1 L で 2 回洗浄した。水相にヨウ化カリウム 33.2 g の水溶液を添加すると、油状物質が沈殿した。上層の水をデカンテーションで除き、得られた油状物質をアセトン 500 ml に溶解させた。これを酢酸エチル 4 L に加えると粉体が析出してきた。これをろ取、乾燥すると化合物 (I-1) のカチオンのヨウ化物が 17.5 g 得られた。このヨウ化物 15.3 g をメタノール 250 ml に溶解させ、これに酸化銀 7.3 g を加えて 3 時間攪拌した。銀化合物をろ過で除いた後、ろ液に塩酸 10 ml およびノナフロブタンズルホン酸カリウム 10.7 g を加えた。反応液に酢酸エチルを加え、不溶物をろ過で除き、酢酸エチル溶液を水洗した。有機相を濃縮すると化合物 (I-1) が 15.4 g 得られた。

【0226】

化合物 (I-2) の合成

五酸化二リン 8.5 g をメタンスルホン酸 8.5 g に溶解させこれに *p*-トリルスルホキシド 13.8 g、2-メトキシフェニル酢酸 1.1 g を加え 50℃ で 5 時間反応させた。放冷後、反応液を氷 500 ml に注ぎ、水相を酢酸エチル 500 ml で 2 回洗浄した。水相にヨウ化カリウム 100 g の水溶液を添加した。これをクロロホルムで抽出し、有機相を濃縮した得られた粗生成物をアセトンに溶解させこれを酢酸エチル/ヘキサン (1/1) 2.5 L に加えると粉体が析出してきた。これをろ取、乾燥すると化合物 (I-2) のカチオンのヨウ化物 7.5 g 得られた。このヨウ化物 5.0 g をアセトニトリル/水 (2/1) 100 ml に溶解させ、これに酢酸銀 1.8 g を加えて 30 分攪拌した。銀化合物をろ過で除いた後、ノナフロブタンズルホン酸カリウム 3.6 g をアセトニトリル/水 (2/1) 100 ml に溶解させたものを加えた。反応液を濃縮した後これに酢酸エチルを加えて溶解させ、酢酸エチル溶液を水で 3 回洗浄した。有機相を濃縮すると化合物 (I-2) が 5.3 g 得られた。

【0227】

<樹脂 (B) の合成>

合成例 1 樹脂 (1) の合成 (側鎖型)

2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレート を 55/45 の割合で仕込みメチルエチルケトン/テトラヒドロフラン = 5/5 に溶解し、固形分濃度 20% の溶液 100 ml を調製した。この溶液に和光純薬製 V-65 を 2 mol% 加

10

20

30

40

50

え、これを窒素雰囲気下、4時間かけて60℃に加熱したメチルエチルケトン10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間加熱、再度V-65を1mol%添加し、4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水/I SOPロピルアルコール=1/1の混合溶媒3Lに晶析、析出した白色粉体である樹脂(1)を回収した。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比は46/54であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量は10700であった。

【0228】

上記合成例1と同様に樹脂(2)～(12)及び(26)～(31)を合成した。

【0229】

合成例2 樹脂(13)の合成(主鎖型)

ノルボルネンカルボン酸tブチルエステル、ノルボルネンカルボン酸ブチロラクトンエステルと無水マレイン酸(モル比40/10/50)およびTHF(反応温度60質量%)をセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下60℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を2mol%加え反応を開始させた。12時間加熱した。得られた反応混合物をテトラヒドロフランで2倍に希釈した後、ヘキサン/I SOPロピルアルコール=1/1の混合溶液に投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出しし、乾燥、目的物である樹脂(13)を得た。

得られた樹脂(13)のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で8300(質量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂(1)のノルボルネンカルボン酸tブチルエステル/ノルボルネンカルボン酸ブチロラクトンエステル/無水マレイン酸繰返し単位のモル比は42/8/50であることを確認した。

【0230】

合成例2と同様に樹脂(14)～(19)を合成した。

【0231】

合成例3 樹脂(20)の合成(ハイブリッド型)

ノルボルネン、無水マレイン酸、tブチルアクリレート、2-メチルシクロヘキシル-2-プロピルアクリレートをモル比で35/35/20/10で反応容器に仕込み、テトラヒドロフランに溶解し、固形分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下65℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を1mol%加え反応を開始させた。8時間加熱した後、反応混合物をテトラヒドロフランで2倍に希釈した後、反応混合液の5倍容量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出しし、これをメチルエチルケトンに溶解し、5倍容量のヘキサン/tブチルメチルエーテル=1/1混合溶媒に再沈し、析出した白色粉体を濾取、乾燥、目的物である樹脂(20)を得た。

得られた樹脂(20)のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で12100(質量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂(1)の組成は本発明のノルボルネン/無水マレイン酸/tブチルアクリレート/2-メチルシクロヘキシル-2-プロピルアクリレートをモル比で32/39/19/10であった。

【0232】

合成例3と同様に樹脂(21)～(25)を合成した。

【0233】

以下、樹脂(1)～(31)の構造及び分子量を示す。

【0234】

【化43】

10

20

30

40

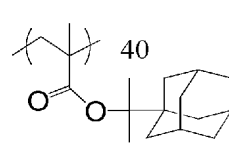
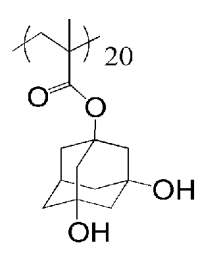
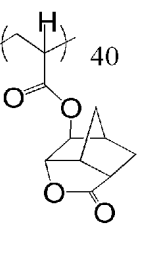
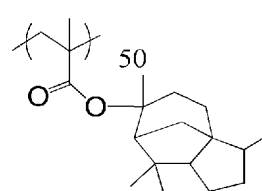
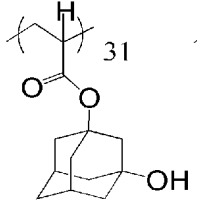
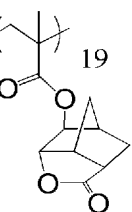
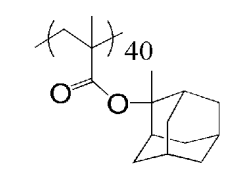
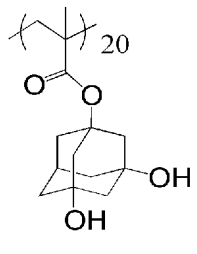
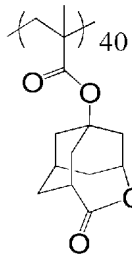
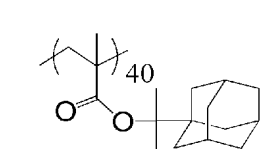
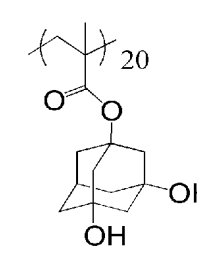
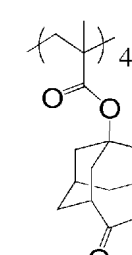
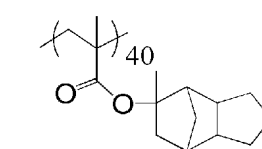
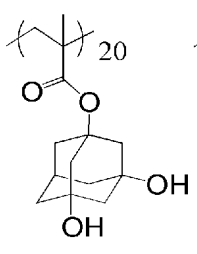
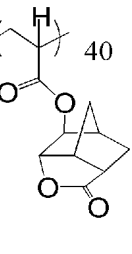
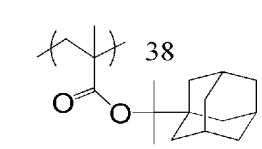
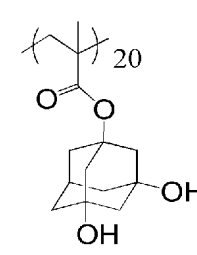
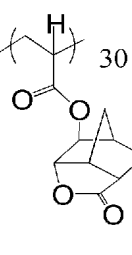
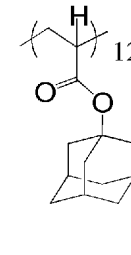
分子量

(1)		10700	
(2)		9400	10
(3)		8300	20
(4)		10300	
(5)		8900	30
(6)		11300	40

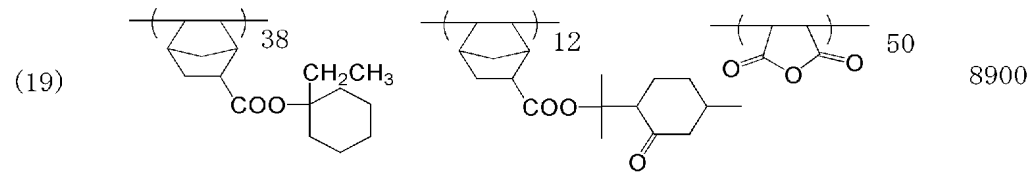
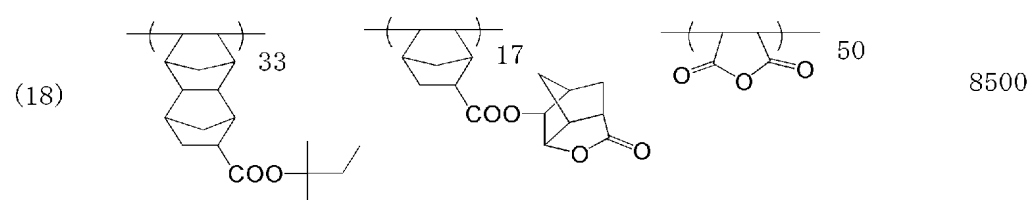
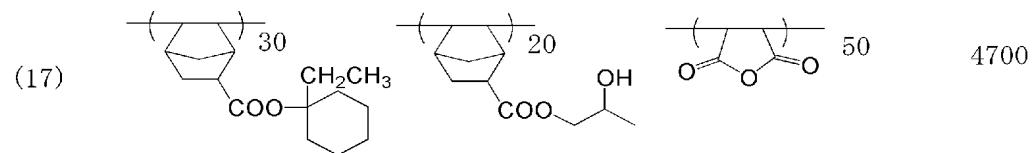
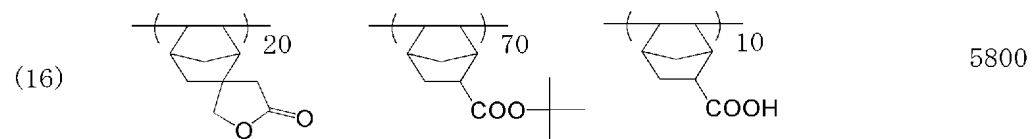
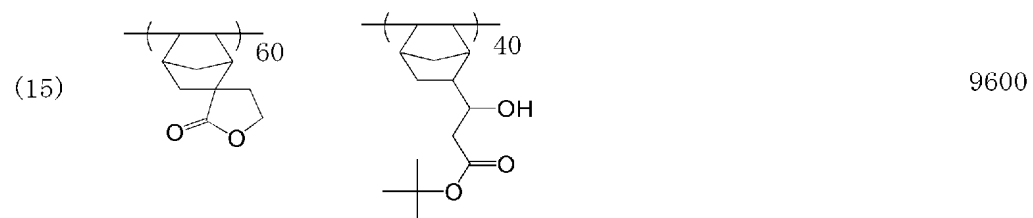
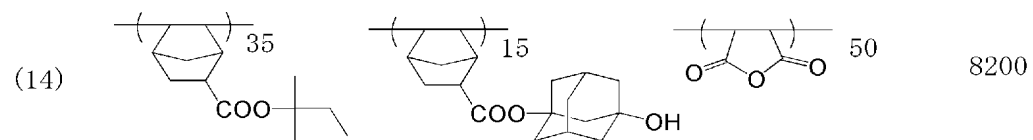
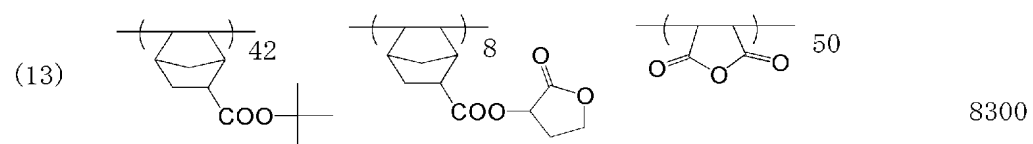
【 0 2 3 5 】

【 化 4 4 】

分子量

(7)	  	8900	10
(8)	  	11700	
(9)	  	9800	20
(10)	  	8700	30
(11)	  	13400	
(12)	   	10900	40

【 0 2 3 6 】
 【 化 4 5 】



10

20

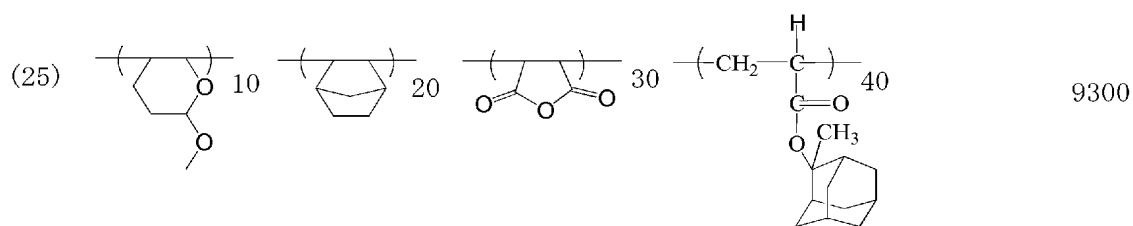
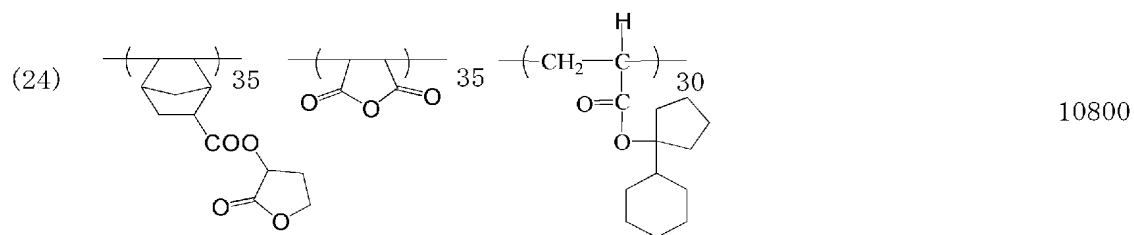
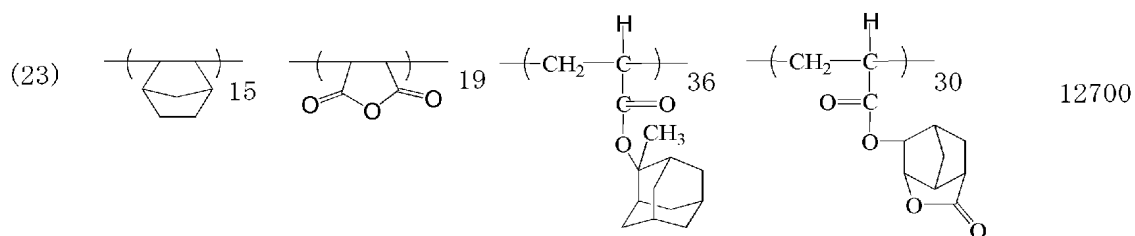
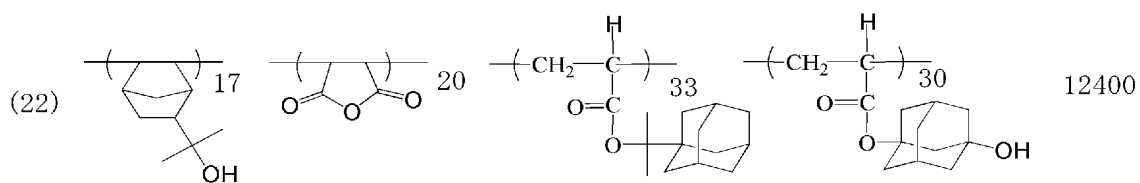
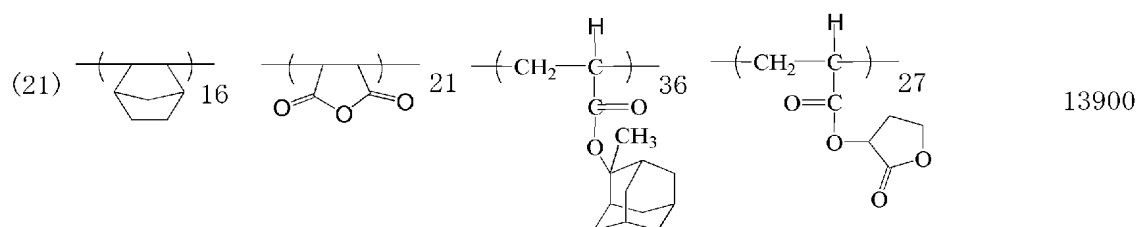
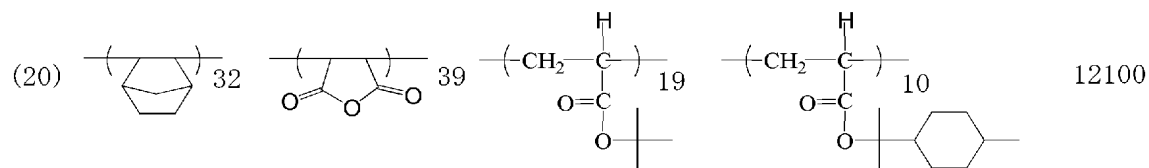
30

40

【 0 2 3 7 】

【 化 4 6 】

分子量



10

20

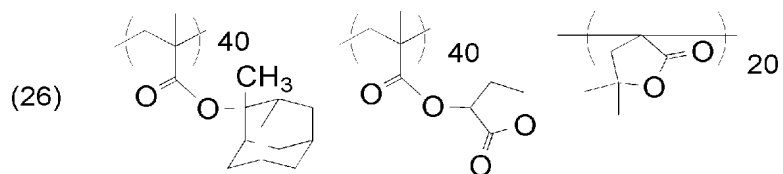
30

40

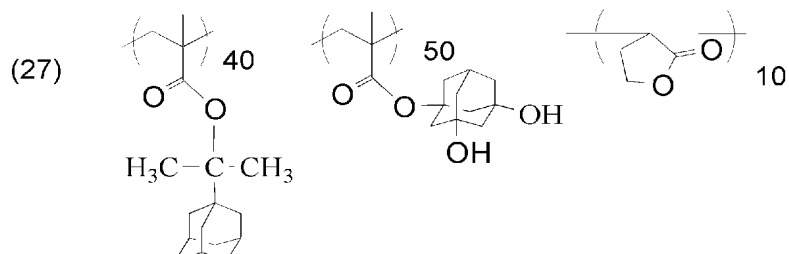
【 0 2 3 8 】

【 化 4 7 】

分子量



9300

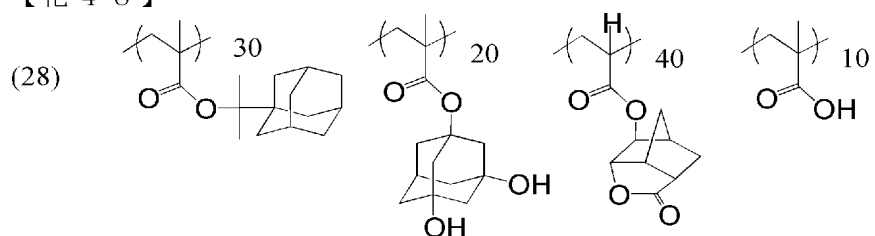


7600

10

【 0 2 3 9 】

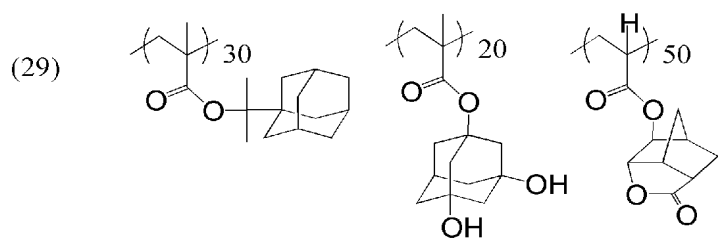
【 化 4 8 】



分子量

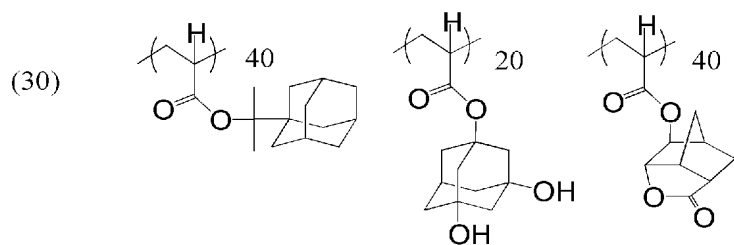
20

7300

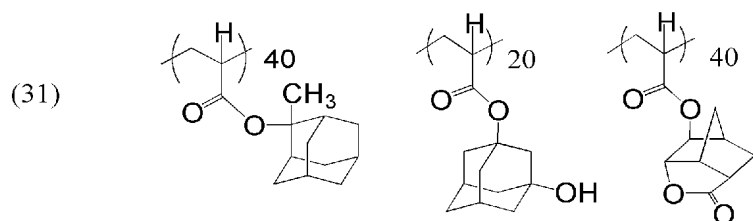


7600

30



8400



6500

40

【 0 2 4 0 】

<フッ素基含有樹脂>

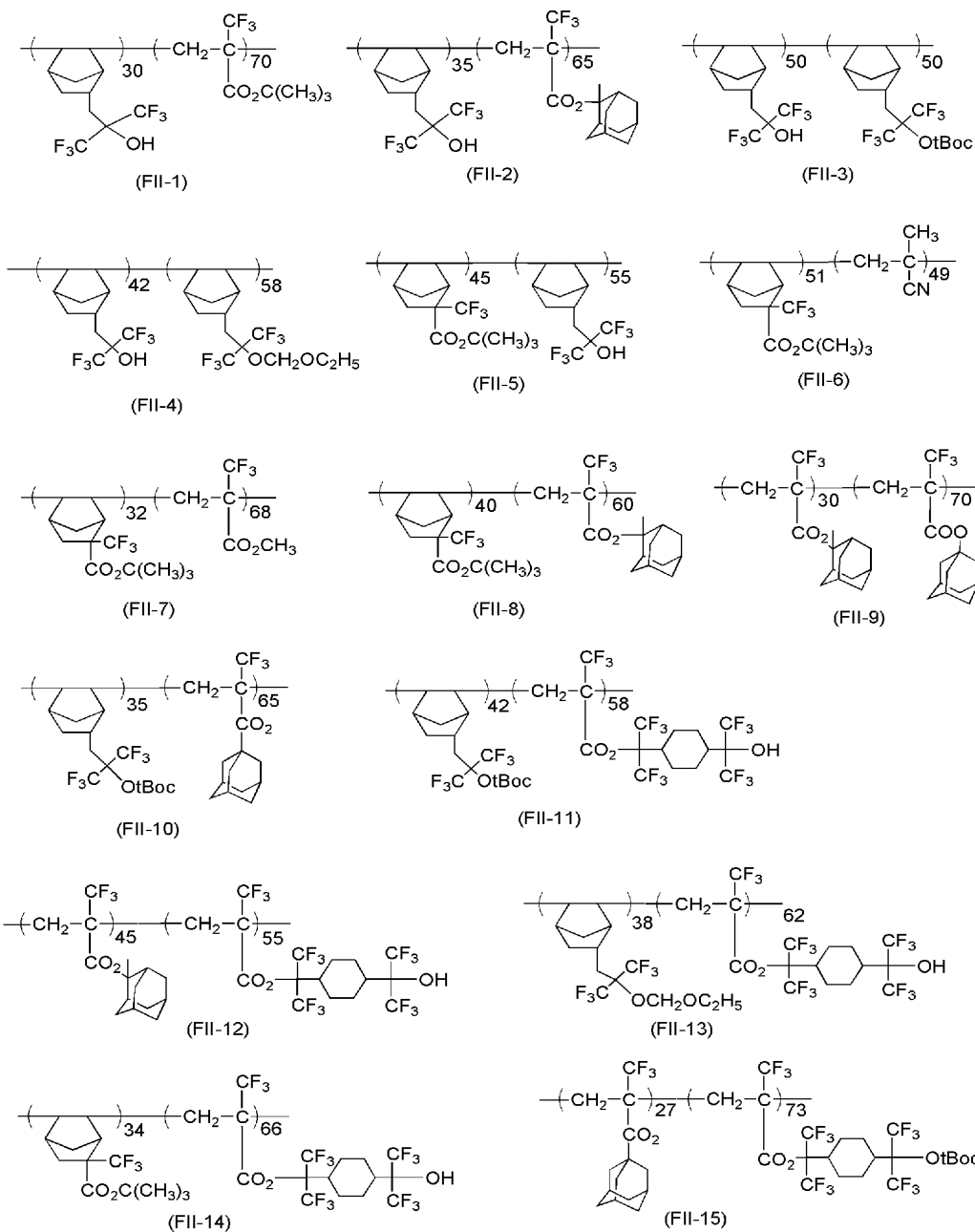
以下、実施例で使用されるフッ素基含有樹脂（F I I - 1）～（F I I - 40）の構造を示す。

50

また、下記表 1 ～ 2 にフッ素基含有樹脂 (F I I - 1) ～ (F I I - 40) の重量平均分子
 分子量等を示す。

【 0 2 4 1 】

【 化 4 9 】



10

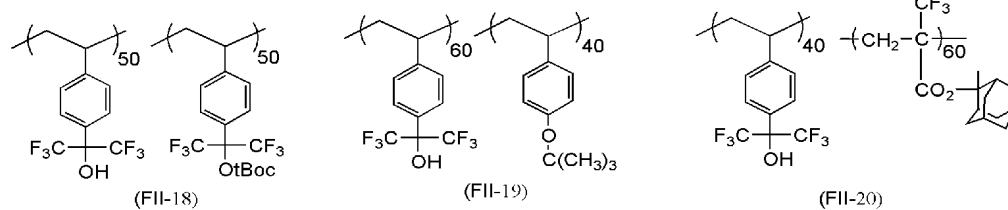
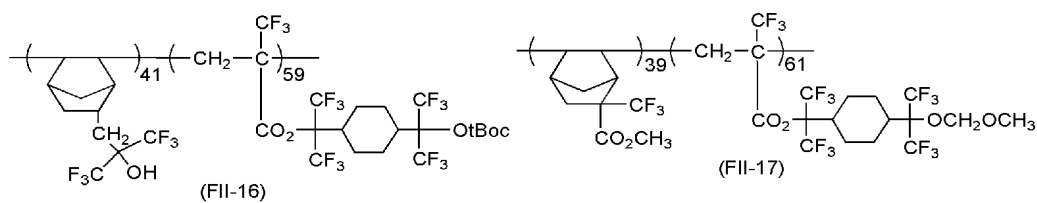
20

30

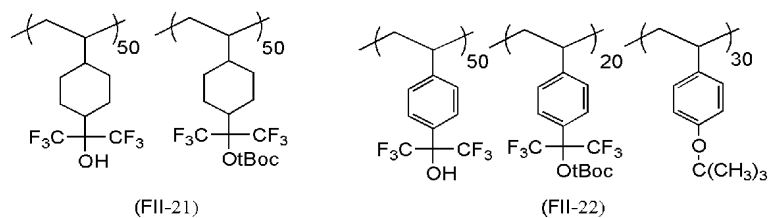
40

【 0 2 4 2 】

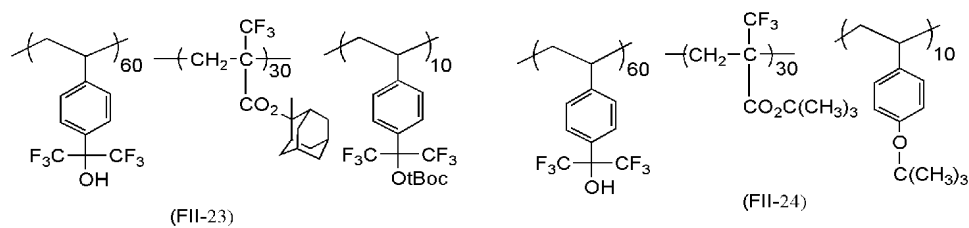
【 化 5 0 】



10



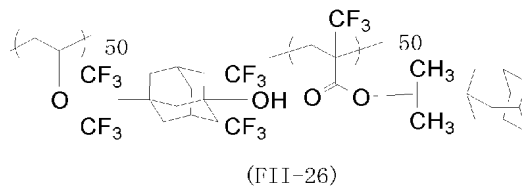
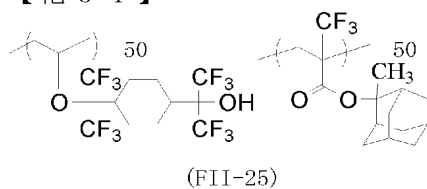
20



30

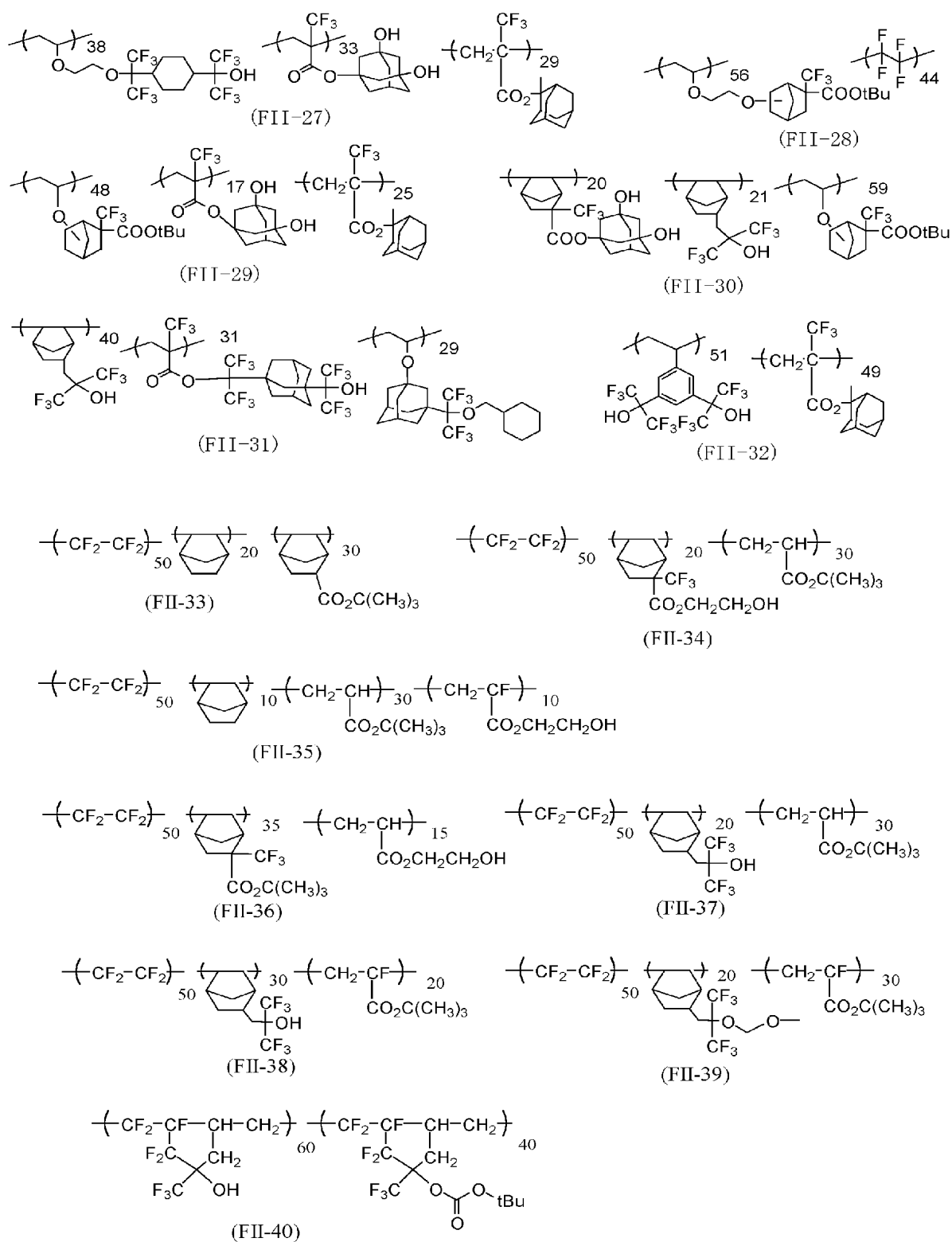
【 0 2 4 3 】

【 化 5 1 】



【 0 2 4 4 】

【 化 5 2 】



10

20

30

40

【 0 2 4 5 】

【 表 1 】

樹脂	重量平均分子量 Mw	分散度	分子量 1000 以下の メタクリル含有率
(FII-1)	15200	1.45	5
(FII-2)	24000	1.75	8
(FII-3)	18200	1.85	7
(FII-4)	16500	1.46	6
(FII-5)	9500	1.58	8
(FII-6)	19500	2.02	8
(FII-7)	6500	1.85	7
(FII-8)	28400	1.68	9
(FII-9)	28600	1.44	5
(FII-10)	12800	1.65	8
(FII-11)	16800	1.68	9
(FII-12)	28400	1.58	6
(FII-13)	19800	1.69	8
(FII-14)	8700	1.95	8
(FII-15)	15200	1.46	7
(FII-16)	19500	1.65	4
(FII-17)	16900	1.42	8
(FII-18)	15900	1.85	9
(FII-19)	15000	1.55	4
(FII-20)	12500	1.88	8
(FII-21)	25000	1.68	9
(FII-22)	16000	1.54	7
(FII-23)	14600	1.95	5
(FII-24)	17500	1.48	5
(FII-25)	16500	1.52	6
(FII-26)	14600	1.63	5

10

20

30

【 0 2 4 6 】

【 表 2 】

樹脂	重量平均分子量 M _w	分散度
(F I I - 2 7)	8300	1.55
(F I I - 2 8)	8300	1.62
(F I I - 2 9)	8000	1.52
(F I I - 3 0)	9200	1.71
(F I I - 3 1)	10200	1.47
(F I I - 3 2)	7900	1.35
(F I I - 3 3)	6800	1.60
(F I I - 3 4)	7400	1.59
(F I I - 3 5)	8300	1.70
(F I I - 3 6)	4800	1.55
(F I I - 3 7)	4700	1.51
(F I I - 3 8)	6400	1.69
(F I I - 3 9)	9600	1.70
(F I I - 4 0)	4600	1.68

10

20

30

40

50

【 0 2 4 7 】

〔実施例 1 ～ 2 5 及び比較例 1 〕

<レジスト調製>

下記表 3 に示す成分を溶剤に溶解させ固形分濃度 1 2 質量 % の溶液を調整し、これを 0 . 1 μ m のポリテトラフルオロエチレンフィルターまたはポリエチレンフィルターでろ過してポジ型レジスト溶液を調製した。調製したポジ型レジスト溶液を下記の方法で評価し、結果を表 3 に示した。

【 0 2 4 8 】

以下、各表における略号は次の通りである。下記以外の樹脂、酸発生剤は先に例示したものである。また、各表に於いて樹脂又は溶剤を複数使用した場合の比は質量比である。

【 0 2 4 9 】

〔酸発生剤〕

T P S N ; トリフェニルスルホニウムノナフロロブタンスルホネート

【 0 2 5 0 】

〔塩基性化合物〕

D B N ; 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナ - 5 - エン

T P I ; 2 , 4 , 5 - トリフェニルイミダゾール

T P S A ; トリフェニルスルホニウムアセテート

H E P ; N - ヒドロキシエチルピペリジン

D I A ; 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン

D C M A ; ジシクロヘキシルメチルアミン

T P A ; トリペンチルアミン

T O A ; トリ - n - オクチルアミン

H A P ; ヒドロキシアンチピリン

T B A H ; テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

T M E A ; トリス (メトキシエトキシエチル) アミン

P E A ; N - フェニルジエタノールアミン

【 0 2 5 1 】

〔界面活性剤〕

W - 1 ; メガファック F 1 7 6 (大日本インキ化学工業 (株) 製) (フッ素系)

W - 2 ; メガファック R 0 8 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

(フッ素及びシリコン系)

W - 3 ; ポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1 (信越化学工業 (株) 製)

(シリコン系)

W - 4 ; トロイゾル S - 3 6 6 (トロイケミカル (株) 製)

【 0 2 5 2 】

〔溶剤〕

A 1 ; プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

A 2 ; 2 - ヘプタノン

A 3 ; エチルエトキシプロピオネート

A 4 ; γ - ブチロラクトン

A 5 ; シクロヘキサノン

B 1 ; プロピレングリコールメチルエーテル

B 2 ; 乳酸エチル

【 0 2 5 3 】

〔溶解阻止剤〕

L C B ; リトコール酸 t - ブチル

【 0 2 5 4 】

<レジスト評価>

〔P E B 温度依存性〕

初めに B r e w e r S c i e n c e 社製 A R C - 2 9 A - 8 をスピンコーターを利用してシリコンウエハー上に 7 8 n m 塗布、乾燥した後、その上に得られたポジ型感光性組成物を塗布し、1 2 0 °C で 9 0 秒間乾燥、2 0 0 n m のポジ型レジスト膜を作製し、それに A r F エキシマレーザー (波長 1 9 3 n m 、N A = 0 . 6 の I S I 社製 A r F ステッパー) で露光し、露光後すぐに 1 2 0 °C で 9 0 秒加熱を行い、2 . 3 8 質量% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。

30

このようにして得られたシリコンウエハーのレジストパターンを S E M で観察し、レジストを下記のように評価した。

マスクサイズ 1 8 0 n m の孤立コンタクトホールを 1 3 0 n m に再現する露光量にて、マスクサイズ 1 8 0 n m の孤立コンタクトホールパターンの露光を行い、後加熱温度 1 2 0 °C においてマスクサイズ 1 8 0 n m の孤立コンタクトホール 1 3 0 n m に再現する露光量を最適露光量とし、次に最適露光量で露光を行った後に、後加熱温度に対して、+ 2 °C 及び - 2 °C (1 2 2 °C 、 1 1 8 °C) の 2 つの温度で後加熱を行い、各々得られたコンタクトホールパターンを測長し、それらの径 L_1 及び L_2 を求めた。P E B 温度依存性を P E B 温度変化 1 °C あたりの径の変動と定義し、下記の式により算出した。

40

P E B 温度依存性 (n m / °C) = $| L_1 - L_2 | / 4$

【 0 2 5 5 】

【表 3】

表3

実施例	組 成							評 価	
	酸発生剤 (g)	併用 酸発生剤(g)	樹脂 (10g)	塩基性 化合物(g)	界面活性剤 (0.03g)	溶剤 (質量比)	(C)成分 (g)	PEB 温度依存性	フロー ファイル
1	I-1 (0.03)		(1)	DBN (0.02)	W-1	A1=100	—	2.9	矩形
2	I-2 (0.02)	z40 (0.03)	(2)	TMEA (0.02)	W-1	A1=100	—	2.8	矩形
3	I-8 (0.01)	z38 (0.04)	(3)	TPSA (0.02)	W-2	A1=100	—	2.4	矩形
4	I-6 (0.02)		(4)	HEP (0.01)	W-2	A3/B1 80/20	—	3.8	矩形
5	I-10 (0.02)		(5)	TOA (0.03)	W-3	A2/B1 90/10	—	3.2	矩形
6	I-1 (0.01)	z 5 (0.02) z44 (0.02)	(6)	TBAH (0.01)	W-3	A4/B1 90/10	LCB (1)	2.5	矩形
7	I-2 (0.02)	z14 (0.02)	(7)	TPA (0.007)	W-4	A1/B1 50/50	—	2.3	矩形
8	I-7 (0.01)	z38 (0.02)	(8)	DBN (0.02)	W-4	A1/B1 90/10	—	2.9	矩形
9	I-14 (0.01)		(9)	TPI (0.03)	W-1	A5/B2 90/10	—	3.4	矩形
10	I-18 (0.03)	z27 (0.02) z49 (0.03)	(10)5g (13)5g	TPI (0.02)	W-1	A1/B1 95/5	—	2.6	矩形
11	I-19 (0.02)	z15 (0.02) z31 (0.005)	(11)5g (14)5g	DLA (0.02)	W-2	A1/B1 90/10	—	3.4	矩形
12	I-20 (0.02)	z38 (0.02)	(12)6g (15)4g	DIA (0.01) HAP (0.01)	W-2	A1/B1 95/5	—	2.8	矩形
13	I-21 (0.05)		(16)	TPI (0.03)	W-3	A1/B1 95/5	—	3.6	矩形
14	I-22 (0.03)		(17)	DBN (0.02)	W-3	A1/B1 95/5	—	3.8	矩形
15	I-23 (0.03)	z16 (0.01) z34 (0.01)	(18)3g (31)7g	DIA (0.02)	W-4	A1/B1 80/20	—	2.4	矩形
16	I-25 (0.02)	z13 (0.01) z24 (0.04)	(19)	TPA (0.01)	W-4	A1=100	—	2.8	矩形
17	I-24 (0.01)	z38 (0.02)	(20)	TPA (0.03)	W-4	A1=100	—	2.2	矩形
18	I-15 (0.015)		(21)	DCMA (0.01)	W-4	A1=100	—	3.7	矩形
19	I-9 (0.01)		(22)	TPI (0.02)	W-4	A1/B1 95/5	—	3.6	矩形
20	I-13 (0.005)	z38 (0.015) z41 (0.03)	(26) (23)	TPI (0.03)	W-4	A1/B1 95/5	—	2.6	矩形
21	I-27 (0.02)	z 5 (0.02) z 4 (0.005)	(27) (24)	DBN (0.02)	W-1	A1/B1 95/5	—	2.8	矩形
22	I-1 (0.01) I-26 (0.01)	z44 (0.02) z14 (0.01)	(28) (25)	DIA (0.01) HAP (0.01)	W-1	A1/B1 80/20	—	2.6	矩形
23	I-2 (0.01)	z38 (0.015) z50 (0.02)	(29)	TPSA (0.02)	W-2	A1/B1 90/10	—	2.6	矩形
24	I-7		(30)	HEP (0.01)	W-2	A3/B2 80/20	—	3.3	矩形
25	I-9		(31)	DIA (0.02)	W-3	A2/B1 90/10	—	3.3	矩形
比較 例1	TPSN		(1)	DBN (0.02)	W-1	A1=100	—	8.2	やや オーバー

10

20

30

40

50

【 0 2 5 6 】

〔実施例 2 6 ～ 2 8 及び比較例 2 〕

(1) 下層レジスト層の形成

6 インチシリコンウエハに F H i - 0 2 8 D D レジスト (富士フイルムオーリン社製 i 線用レジスト) を東京エレクトロン社製スピンコーター M a r k 8 を用い塗布し、9 0 ℃、9 0 秒間バークし、膜厚 0 . 5 5 μ m の均一膜を得た。

これを更に 2 0 0 ℃、3 分間加熱し、膜厚 0 . 4 0 μ m の下層レジスト層を形成させた。

【 0 2 5 7 】

(2) 上層レジスト層の形成

下記表 4 に示す成分を溶剤に溶解させ、固形分濃度 1 1 質量 % の溶液を調製し、口径 0 . 1 μ m のメンブレンフィルターで精密ろ過して上層レジスト組成物を調製した。

下層レジスト層の上に上層レジスト組成物を同様に塗布し、1 3 0 ℃、9 0 秒間加熱して

、膜厚 0.20 μm の上層レジスト層を形成させた。

【0258】

(3) レジスト評価

こうして得られたウエハに、I S I 社製 A r F エキシマステッパ 9300 に解像力マスクを装填して露光量を変化させながら露光した。

次いで、120℃、90秒間加熱した後、テトラヒドロアンモニウムヒドロキシド現像液(2.38質量%)で60秒間現像し、蒸留水でリンスし、乾燥して上層パターンを得た。

このようにして得られたシリコンウエハのレジストパターンをSEMで観察し、レジストを下記のように評価した。

マスクサイズ180nmの孤立コンタクトホールを130nmに再現する露光量にて、マスクサイズ180nmの孤立コンタクトホールパターンの露光を行い、後加熱温度120℃においてマスクサイズ180nmの孤立コンタクトホール130nmに再現する露光量を最適露光量とし、次に最適露光量で露光を行った後に、後加熱温度に対して、+2℃及び-2℃(122℃、118℃)の2つの温度で後加熱を行い、各々得られたコンタクトホールパターンを測長し、それらの径 L_1 及び L_2 を求めた。PEB温度依存性をPEB温度変化1℃あたりの径の変動と定義し、下記の式により算出した。

PEB温度依存性(nm/℃) = $|L_1 - L_2| / 4$

結果を表4に示した。

【0259】

【表4】

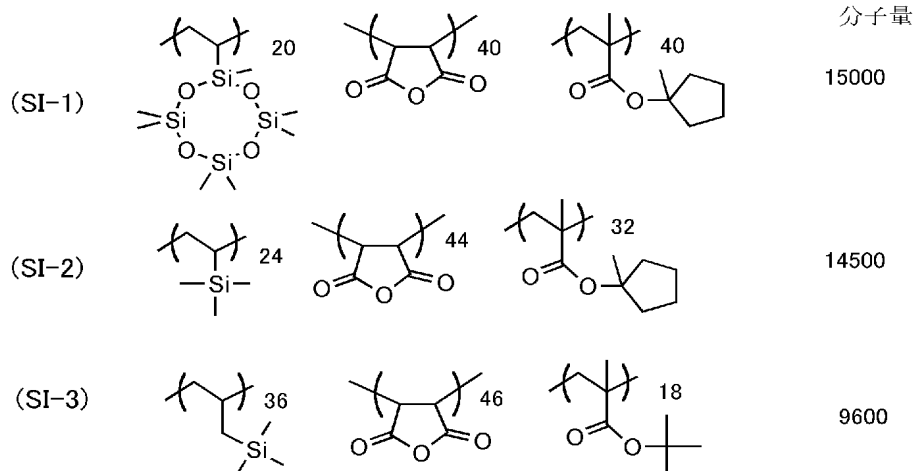
実施例	組成							評価	
	酸発生剤(g)	併用酸発生剤(g)	樹脂(10g)	塩基性化合物(g)	界面活性剤(0.03g)	溶剤(質量比)	(C)成分(g)	PEB温度依存性	プロファイル
26	I-1 (0.01)	z5 (0.02) z44 (0.02)	SI-1	DIA (0.02) PEA (0.02)	W-4	A1/B1 60/40	—	2.1	矩形
27	I-2 (0.02)	z14 (0.02)	SI-2	DIA (0.02) PEA (0.02)	W-4	A1/B1 60/40	—	3.4	矩形
28	I-7 (0.01)	z38 (0.02)	SI-3	DIA (0.02) PEA (0.02)	W-4	A1/B1 60/40	—	2.8	矩形
比較例2	TPSN	z5 (0.02) z44 (0.02)	SI-1	DIA (0.02) PEA (0.02)	W-4	A1/B1 60/40	—	10.3	矩形

【0260】

表4に於ける樹脂(SI-1)～(SI-3)は、下記の通りである。

【0261】

【化53】



【0262】

〔実施例 29～48 及び比較例 3〕

＜レジスト調製＞

下記表 5 に示した成分を溶剤に溶解させ、これを 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過してポジ型レジスト溶液を調製した。

【0263】

＜レジスト評価＞

スピンコーターにより各ポジ型レジスト溶液をヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハーに塗布し、120℃で90秒間、真空密着型ホットプレートで加熱乾燥して膜厚100nmのレジスト膜を得た。

得られたレジスト膜に対し、157nmのレーザー露光・溶解挙動解析装置VUVES-4500（リソテックジャパン社製）を用いて露光し、露光後直ぐに120℃で90秒間ホットプレートで加熱した。2.38質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像し、純水でリンスし、サンプルウエハーを得た。これらについて大パターンが解像する露光量（感度）D1を求めた。また、露光後すぐに125℃で90秒間加熱した以外は同様の操作を行って大パターンが解像する露光量（感度）D2を求めた。以下の式により後加熱温度（PEB温度）変化による感度変動率を求めた。絶対値が小さいほど後加熱温度変化による性能変化が小さい。

$$\text{感度変動率} = \frac{(D1 - D2)}{D1} \times 100$$

結果を表 5 に示した。

【0264】

【表 5】

10

20

表5

実施例	組成						評価
	酸発生剤 (g)	併用 酸発生剤(g)	樹脂 (g)	塩基性 化合物(g)	界面活性剤 (0.03g)	(C)成分 (g)	PEB 温度依存性
29	I-10 (0.03)		FII- 1 (10)	DIA (0.05)	W-1	A1 (130)	5.1
30	I- 2 (0.02)	z40 (0.03)	FII- 2 (10)	TPI (0.04)	W-1	A1 (80) B2 (40)	6.0
31	I- 8 (0.01)	z38 (0.04)	FII- 8 (8) FII-33 (2)	TOA (0.04)	W-2	A1 (125) B3 (5)	5.9
32	I- 6 (0.02)		FII-11 (4) FII-34 (6)	HEP (0.06)	W-2	A1 (100) B3 (40)	6.7
33	I-10 (0.02)		FII-12 (3) FII-3 5(7)	DBN (0.05)	W-3	A1 (110) B2 (40)	5.6
34	I- 1 (0.01)	z5 (0.02) z44 (0.02)	FII-13 (10)	DIA (0.04) PEA (0.04)	W-1	A1 (80) B1 (70)	5.2
35	I- 2 (0.02)	z14 (0.02)	FII-14 (9) FII-39 (1)	TPA (0.04)	W-2	A1 (90) B2 (60)	5.3
36	I- 7 (0.01)	z38 (0.02)	FII-16 (10)	TPSA (0.1)	W-4	A1 (70) B2 (40)	5.2
37	I-14 (0.01)		FII-18 (5) FII- 1 (5)	TBAH (0.03)	W-1	A1 (80) B2 (30)	6.6
38	I-18 (0.03)	z27 (0.02) z49 (0.03)	FII-20 (5) FII- 5 (5)	TMEA (0.05)	W-4	A1 (80) B1 (70)	5.5
39	I-19 (0.02)	z15 (0.02) z3 1(0.005)	FII-27 (5) FII-32 (5)	HAP (0.05)	W-1	A1 (150)	5.3
40	I-20 (0.02)	z38 (0.02)	FII-28 (5) FII-27 (5)	DBN (0.04)	W-2	A2 (70) B4 (80)	5.1
41	I-21 (0.05)		FII-29 (8) FII- 3 (2)	DIA (0.01) PEA (0.01)	W-1	A1 (100) B2 (60)	5.7
42	I-22 (0.03)		FII-30 (2) FII-31 (5)	PEA (0.05)	W-1	A1 (110) B1 (70)	6.5
43	I-23 (0.03)	z16 (0.01) z34 (0.01)	FII-38 (10)	TPI (0.04)	W-1	A1 (80) B2 (40)	5.3
44	I-25 (0.02)	z13 (0.01) z24 (0.04)	FII-40 FII- 1 (5)	TOA (0.04)	W-2	A1 (125) A3 (5)	5.1
45	I-24 (0.01)	z38 (0.02)	FII-19 (3) FII-28 (7)	HEP (0.06)	W-2	A1 (100) B3 (40)	5.1
46	I-15 (0.015)		FII-11 (5) FII- 3 (5)	DBN (0.03)	W-3	A1 (110) B2 (40)	6.4
47	I-9 (0.01)		FII-32 (4) FII-30 (6)	DIA (0.04) PEA (0.04)	W-1	A1 (80) B1 (70)	7.4
48	I-13 (0.005)	z38 (0.015) z41 (0.03)	FII- 5 (7) FII-28 (3)	TPA (0.04)	W-2	A1 (90) B2 (60)	5.7
比較 例3	TPSN		FII- 1 (10)	DIA (0.05)	W-1	A1 (130)	13.6

10

20

30

40

【0265】

表3～5より、本発明のポジ型レジスト組成物は、PEB温度依存性が小さく、パターンプロファイルが良好であることがわかる。

【0266】

尚、上記実施例では、活性光線として、ArFエキシマレーザー光、F₂エキシマレーザー光を使用しているが、KrFエキシマレーザー光、電子線による露光の場合も同様の結果が得られた。

また、本発明の感光性組成物は、EUV光についても同様の効果を発揮するものと考えられる。

【0267】

【発明の効果】

本発明により、PEB温度依存性が小さく、パターンプロファイルが良好な感光性組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 児玉 邦彦

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA00 AA11 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE07 BE10 BG00
CB14 CB16 CB17 CB41 CB45 FA17